

JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

**EFEITO DOS OXI-ÂNIONS DO GRUPO VIB SOBRE A CORROSÃO
AQUOSA DAS LIGAS Al(2024) E Al(7050) UTILIZADAS NA
INDÚSTRIA AERONÁUTICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá
2003

DADOS CURRICULARES
JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

NASCIMENTO 16.10.1966 – Canto do Buriti – PI

FILIAÇÃO Francelina Rosa de Jesus

1989/2000 Curso de Graduação em Engenharia Civil
UNESP - Campus de Guaratinguetá

2001/2003 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Mestrado
UNESP - Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho

À minha mãe Francelina Rosa de Jesus,
pelo amor e confiança que sempre me dedicou.

À minha esposa Ray,
que sempre me ajudou e me deu o maior apoio.

Às minhas filhas Abisag Hadassa e Adna Natalie,
que estão sempre me fazendo acreditar em um mundo melhor.

A todos os meus familiares, que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, porque a Sua Palavra mais uma vez se cumpriu e se fez verdadeira em minha vida.

Ao pastor Lourival e família, pelo apoio antes e durante esta etapa de vitória em minha vida.

Aos Professores Orientadores: Eduardo Norberto Codaro e Roberto Zenhei Nakazato, pela paciência, dedicação e principalmente o incentivo à auto estima ao me orientarem, que no decorrer dos trabalhos, da simples relação orientador e orientado, tornou-se admiração e respeito de minha parte, resultando em sólida amizade;

Aos professores do DFQ, Hamilton, Marcio, Marques e Sandra pelo apoio e companheirismo dedicados.

Aos professores da UNESP/FEG, pela dedicação demonstrada durante a convivência nos cursos por eles administrados.

A Juliana Espinossi Roza, pela maneira como me fez acreditar que tudo daria certo.

Ao Prof Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pelo apoio e paciência que teve comigo, me explicando e me tratando com dignidade.

Aos amigos do curso de Pós Graduação, Amaral, Ana Carolina, Ana Maria, André Yoshio, Claudete, Conceição, Fábio, Ivan, Ivanira, Lucíola, Marcelo, Rando, Rosinei, Silmara e Tokio pelo incentivo companheirismo em todas as fases da pesquisa.

À seção de pós-graduação, Elisa, Maria Auxiliadora (Madô) e Regina, pela amabilidade e diligência nos períodos de matrículas e término dos trabalhos.

À Prof^a Tânia C.A.M. Azevedo, Ada Sansevero, Eliana e Regina pelo apoio e força na graduação.

Às funcionárias da Biblioteca: UNESP/FEG, pela dedicação e paciência nos trabalhos de pesquisa dos periódicos;

À EMBRAER, pelo fornecimento das ligas de Al 2024-T3 e Al 7050 – T7;

À minha cunhada, Lidiane de Aguiar Paes Landim, pela ajuda sutil que tem dado desde que aqui chegou.

Agradecimento a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, através de um simples sorriso, ou mesmo um bom dia, a troca de informações e discussões, contribuíram com o enriquecimento deste trabalho.

Dedico um agradecimento especial a: Conceição A. M. Dutra, Ricardo de Assis Mota e Cristian Cley Paternianni Rita, que foram as primeiras pessoas que me incentivaram e apoiaram a entrar na área de pesquisa.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades:

- FAPESP – através dos processos 98/14969-1 e 01/09664-1
- PROPP-UNESP E CAPES – através do programa de bolsas de mestrado.

SILVA, J. W. J. **Efeito dos oxi-ânions do grupo VIB sobre a corrosão aquosa das ligas Al(2024) e Al(7050) utilizadas na indústria aeronáutica.** 2003. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Foram caracterizados os comportamentos eletroquímicos e avaliadas as resistências à corrosão das ligas aeronáuticas 2024-T351 e 7050-T7451 em soluções aquosas de cloreto contendo cromato, molibdato e tungstato. Foram realizados ensaios de corrosão não-eletroquímicos de imersão prolongada acompanhados de análise metalográfica de superfície por microscopia óptica e identificação dos produtos de corrosão por difratometria de raios-X. A análise quantitativa de superfícies das ligas após a imersão, indica que os pites formados têm áreas médias similares. Os pites são mais largos do que profundos e de geometria, predominantemente, cônica ou quase-cônica e irregular. Em todos os produtos de corrosão de cada liga foi encontrado hidróxido de alumínio, em suas diferentes formas cristalinas. Medidas de perda de dureza, como uma consequência da deterioração superficial, também foram determinadas. Além disso, ensaios eletroquímicos como medidas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização e voltametria cíclica complementaram este estudo. Em meio aerado os resultados obtidos mediante medidas eletroquímicas são consistentes com aqueles obtidos nos ensaios de imersão, em particular o efeito do CrO_4^{2-} e do MoO_4^{2-} . O WO_4^{2-} mostrou-se agressivo em períodos prolongados de imersão. Apesar dos ensaios revelarem uma redução parcial de MoO_4^{2-} em ambas as ligas, o efeito desse oxi-ânion parece ser diferente sobre cada liga. Em meio desaerado as ligas apresentam passivação em todos os eletrólitos. A adição dos oxi-ânions não modificou significativamente o potencial de pite para a liga 7050, enquanto que para a liga 2024 ele foi deslocado levemente para valores mais positivos.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de alumínio, ligas aeronáuticas, corrosão por pite, processamento digital de imagens, caracterização morfológica.

SILVA, J. W. J. **VIB group oxi-anions effect on Al(2024) and Al(7050) alloys aqueous corrosion used in aircraft industry.** 2003. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

It has been characterized the electrochemical behavior and evaluated the 2024-T351 and 7050-T7451 aircraft alloys corrosion resistance in chloride aqueous solutions containing chromate, molybdate and tungstate. It has been carried out non-electrochemical long immersion corrosion testings accompanied by surface metallography analysis achieved by light microscopy and corrosion products identification by X-ray diffractometry. Surfaces quantitative analysis upon the alloys after immersion, indicates that formed pits have similar average area. Pits are wider than deeper and own predominantly a conical or quasi-conical and irregular geometry. In all corrosion products of each alloy it has been found aluminum hydroxide in its different crystalline ways. Hardness loss measurements have also been determined. In addition, electrochemical testings such as open circuit potential measures, polarization curves and cyclical voltammetry have completed this study. In aerated means the obtained results before electrochemical measurements are similar to those obtained in the immersion tests, in particular CrO_4^{2-} and MoO_4^{2-} effects. WO_4^{2-} has been found to be aggressive in very long immersion period. Though tests display a MoO_4^{2-} partial reduction in both alloys, this oxi-anion effect seems to be different upon each alloy. In de-aerated means alloys present passivation in all electrolytes. Oxi-anion addition has not changed significantly pit potential for 7050 alloy, while for 2024 alloy it has been dislocated, slightly, for more positive values.

KEYWORDS: Aluminum alloys, aircraft alloys, pitting corrosion, digital image processing, morphological characterization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	OBJETIVO DO TRABALHO.....	22
1.1	INTRODUÇÃO	22
1.2	Ligas de Alumínio	27
1.3	O processo de corrosão localizada.....	28
1.4	O processo de corrosão por pite.....	35
1.5	Crescimento do pite.....	36
1.6	Química nos pites.....	37
1.7	Inibidores.....	38
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
2.1	MATERIAIS.....	48
2.1.1	Composição das ligas.....	48
2.1.2	Eletrólitos.....	48
2.2	MÉTODOS.....	49
2.2.1	Ensaio de imersão prolongada.....	49
2.2.2	Microscopia óptica	50

2.2.3	Medidas de dureza Rockwell B.....	50
2.2.4	Decapagem das amostras.....	50
2.2.5	Difratometria de raios-X.....	51
2.2.6	Análise do perfil e processamento de imagem.....	51
2.3	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	54
2.3.1	Eletrodos.....	54
2.3.2	Célula eletroquímica	56
2.3.3	Técnicas Eletroquímicas.....	57
2.3.4	Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca})	57
2.3.5	Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP).....	58
2.3.6	Voltametria cíclica (VC)	59
2.4	EQUIPAMENTOS.....	60
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.1	TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS.....	62
3.1.1	Ensaio de imersão.....	62
3.1.1.1	Microscopia óptica (MO).....	62
3.1.1.2	Ensaio de dureza.....	68
3.1.1.3	Perda de Massa.....	69
3.1.1.4	Difração de raios-X.....	70
3.2	ANÁLISE E PROCESSAMENTO DE IMAGENS DAS SUPERFÍCIES CORROÍDAS.....	75
3.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	100
3.2.2	Técnicas eletroquímicas.....	102

3.2.2.1	Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	102
3.2.3	Voltametria cíclica.....	106
4	CONCLUSÕES.....	113
	REFERÊNCIAS.....	115
	ANEXOS.....	123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 -	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	42
FIGURA 1.2 -	Curvas de polarização anódica para Al 2024-T3 em NaCl 0,1M com diferentes concentrações de cromato de potássio.....	43
FIGURA 1.3 -	Dependência dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_p) em concentração de cromato para a liga 2024.....	44
FIGURA 1.4 -	Dependência do pH em potencial de corrosão e de pite em soluções de cromato.....	44
FIGURA 2.1 -	Seqüência de processamento de imagem para os perfis.....	53
FIGURA 2.2 -	Esquema da montagem da célula eletroquímica.....	54
FIGURA 2.3 -	Eletrodo de trabalho utilizado na célula convencional.....	55
FIGURA 2.4 -	Célula de corrosão EG&G, tipo "FLAT" empregada nos ensaios eletroquímicos.....	56
FIGURA 2.5 -	Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com o tempo.....	58
FIGURA 2.6 -	Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos.....	59

FIGURA 2.7 –	(a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	60
FIGURA 2.8 -	Equipamento Potenciostato / Galvanostato - EG&G PAR - Modelo 283.....	61
FIGURA 3.1 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5%	64
FIGURA 3.2 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5%	64
FIGURA 3.3 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de CrO_4^{2-} 0,05 M.....	65
FIGURA 3.4 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de CrO_4^{2-} 0,05 M.....	65
FIGURA 3.5 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de MoO_4^{2-} 0,05 M	66
FIGURA 3.6 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de MoO_4^{2-} 0,05 M.....	66
FIGURA 3.7 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de WO_4^{2-} 0,05 M	67
FIGURA 3.8 –	Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de WO_4^{2-} 0,05 M	67

FIGURA 3.9 - Perda de massa das ligas após oito meses de imersão nos diferentes eletrólitos.....	70
FIGURA 3.10 – Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 2024 em presença de solução de cloreto 3,5%.....	71
FIGURA 3.11 - Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 7050 em presença de solução de cloreto 3,5%.....	71
FIGURA 3.12 - Difratoograma de raios-X da liga Al 2024 em presença de CrO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%	72
FIGURA 3.13 – Difratoograma de raios-X da liga Al 7050 em presença de CrO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%.....	72
FIGURA 3.14 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 2024 formados em presença de MoO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%.....	73
FIGURA 3.15 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 7050 formados em presença de MoO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%.....	73
FIGURA 3.16 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 2024 formados em presença de WO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%.....	74
FIGURA 3.17 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 7050 formados em presença de WO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5%.....	74

FIGURA 3.18 - Efeito dos oxi-ânions nas medidas de potencial em circuito aberto.	76
FIGURA 3.19 - Efeito dos oxi-ânions nas medidas de potencial em circuito aberto.	76
FIGURA 3.20 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5 %.....	79
FIGURA 3.21 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5% + CrO_4^{2-} 0,05 M.....	79
FIGURA 3.22 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5% + MoO_4^{2-} 0,05 M.....	80
FIGURA 3.23 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M.....	80
FIGURA 3.24 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por Cl^- nas amostras 1 e 2.....	82
FIGURA 3.25 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- nas amostras 1 e 2.....	83
FIGURA 3.26 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	84
FIGURA 3.27 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	85
FIGURA 3.28 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	86

FIGURA 3.29 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	87
FIGURA 3.30 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	88
FIGURA 3.31 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	89
FIGURA 3.32 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por Cl^- nas amostras 1 e 2.....	92
FIGURA 3.33 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- nas amostras 1 e 2.....	93
FIGURA 3.34 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	94
FIGURA 3.35 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	95
FIGURA 3.36 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	96
FIGURA 3.37 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	97
FIGURA 3.38 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.....	98

FIGURA 3.39 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- + WO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.....	99
FIGURA 3.40 - Variação do potencial em circuito aberto da liga Al 2024 com o tempo de imersão em solução aerada naturalmente.....	101
FIGURA 3.41 - Variação do potencial em circuito aberto da liga Al 7050 com o tempo de imersão em solução aerada naturalmente.....	101
FIGURA 3.42 - Curvas de polarização da liga Al 2024 em meio aerado naturalmente (pH 8,2).....	102
FIGURA. 3.43 - Curvas de polarização da liga Al 7050 em meio aerado naturalmente (pH 8,2).....	103
FIGURA 3.44 - Curvas de polarização da liga Al 2024 em meio desaerado (pH 8,2).....	104
FIGURA 3.45 - Curvas de polarização da liga Al 7050 em meio desaerado (pH 8,2).....	104
FIGURA 3.46 - Valores de E_{cor} e E_{pite} para a liga Al 7050 na presença de diferentes ânions: (1) Cl^- , (2) $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$, (3) $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e (4) $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$	105
FIGURA 3.47 - Valores de E_{cor} e E_{pite} para a liga Al 2024 na presença de diferentes ânions: (1) Cl^- , (2) $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$, (3) $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e (4) $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$	105
FIGURA 3.48 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al 7050 em solução de cloreto com adição de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M ($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).	106

FIGURA 3.49 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al 2024 em solução de cloreto com adição de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M ($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).	107
FIGURA 3.50 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução: a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de cloretos.....	108
FIGURA 3.51 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução: a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + CrO_4^{2-} 0,05M.....	109
FIGURA 3.52 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução:a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + MoO_4^{2-} 0,05M.....	110
FIGURA 3.53 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução: a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + WO_4^{2-} 0,05M.....	111
FIGURA 3.54 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução: a) Al 2024 e b) Al 7050 com os diferentes ânions.....	112

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Composição química das ligas de alumínio 2024 e 7050.....	48
TABELA 3.1 – Dureza Rockwell B nas ligas de alumínio após oito meses de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m) e na presença dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}	68
TABELA 3.2 - Perda de massa após oito meses de imersão, segundo ASTM G31 (% cm^{-2}).....	69
TABELA 3.3 - Parâmetros estatísticos das superfícies corroídas.....	77
TABELA 3.4 - Parâmetros relativos das superfícies corroídas.....	78
TABELA 3.5 - Classificação e distribuição das porcentagens de pites	90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CP	-	Curva de polarização potenciodinâmica
CST	-	Corrosão Sob Tensão
EDS	-	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
EMBRAER	-	Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A.
FEG	-	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	-	Microscopia óptica
UNESP	-	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
E		Módulo de elasticidade
$\approx$	-	Aproximadamente
m/m	-	Concentração percentual em massa
S	-	Al ₂ CuMg (Fase constituinte da liga Al 2024)
θ	-	Al ₂ Cu (Fase constituinte da liga 2024)
j_{pass}	-	Densidade de corrente de passivação
T3	-	Solubilização, encruamento e envelhecimento natural
T4	-	Solubilização, envelhecimento natural
T6	-	Solubilização, envelhecimento artificialmente
T7	-	Solubilização, estabilização e superenvelhecimento

T753	- T7 mais alívio por tratamento térmico
T8	- Solubilização, encruamento e envelhecimento artificial
dc	- Corrente contínua
Z	- Impedância
E_{CA}	- Potencial em circuito aberto

1 OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar o comportamento eletroquímico das ligas de alumínio 2024-T3 e 7050-T7 em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, com a adição dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} , em meios aerado e desaerado;
- Estudar a resistência à corrosão por pite e as características morfológicas deste tipo de corrosão em cada um dos eletrólitos.

1.1 INTRODUÇÃO

Em geral, ocorrem falhas quando um componente ou estrutura não é mais capaz de suportar as tensões impostas a ela durante a operação. Falhas estão associadas com a concentração de tensão, que pode ocorrer por várias razões tais como:

- Erros de projeto, como por exemplo a presença de buracos, cortes e pequenas arestas;
- A microestrutura do material pode conter vazios, inclusões etc.;
- Ataque corrosivo do material.

A corrosão é uma degradação química dos materiais como resultado de uma reação com o meio. Costuma resultar na falha dos componentes quando as perdas do material são tais que o restante não pode suportar as cargas aplicadas ou a corrosão cria um componente susceptível à falha por algum outro modo (fadiga) (FINDLAY; HARRISON, 2002). Foram realizados extensos trabalhos sobre as taxas e tipos de corrosão observadas em diferentes materiais de maneira que selecionar um material

adequado em termos de resistência à corrosão para um meio conhecido é relativamente possível. Nas estruturas das aeronaves, entretanto, a resistência em relação ao peso pode ser mais desejável propriamente do que a resistência à corrosão e nessas circunstâncias o material mais adequado nem sempre pode ser usado. Em casos como este, as medições devem ser feitas para limitar a corrosão e geralmente envolvem o uso de um revestimento, tal como um sistema de pintura, para atuar como uma barreira ao ambiente. Há várias formas de corrosão, cada uma das quais apresenta diferentes problemas às estruturas das aeronaves. Os tipos mais comuns de corrosão observados são discutidos a seguir:

- **Corrosão uniforme**, como seu nome sugere, é a corrosão que ocorre sem ataque localizado apreciável, resultando em uma diminuição uniforme da área.

- **Corrosão por pite**: é uma forma de ataque localizado no qual os pites se desenvolvem em um material causando a sua perfuração localizada. A corrosão por pite ocorre quando uma parte da área da superfície do metal se torna anódica em relação ao resto da superfície do material. Os tipos de pites formados por este tipo de ataque são geralmente muito pequenos e, portanto, difíceis de detectar durante uma inspeção de rotina. O ataque por pite pode causar falha por perfuração com perda de peso muito pequena ao material.

- **Corrosão por fresta**: ocorre quando existem mudanças no meio corrosivo levando ao ataque localizado acelerado. Estas mudanças no meio corrosivo localizado são geradas pela existência de estreitas frestas que contêm um meio estagnado, o qual resulta em uma diferença em concentração da reação catódica entre a região de fresta e a superfície do material. As frestas podem ser formadas nas juntas entre dois materiais, por exemplo estruturas rebitadas, unidas por solda ou pregadas, contato de um material metálico com um material não metálico, ou um depósito de sujeiras na superfície do metal.

- **Corrosão galvânica:** ocorre quando metais diferentes estão em contato elétrico direto em um meio corrosivo. Isto resulta em corrosão elevada e agressiva do metal menos nobre e proteção do metal mais nobre do par bimetálico. Este tipo de corrosão pode ser reconhecido como corrosão severa próxima à junção dos dois metais diferentes, enquanto as superfícies restantes estão relativamente livres de corrosão. A corrosão galvânica é geralmente resultado da seleção de materiais e de projetos pobres.

- **Corrosão sob tensão:** é um processo de falha ambiental-mecânica no qual a resistência à tensão e o ataque ao meio combinam-se para iniciar e propagar a fratura. A falha por corrosão sob tensão é freqüentemente causada por exposição simultânea a um meio químico aparentemente brando e a uma tensão elástica bem abaixo da resistência limite do material; a tensão exigida para que a falha possa se originar das condições de serviço ou da tensão residual durante a fabricação do componente.

- **Fragilização por hidrogênio:** é um processo de falha que resulta da retenção ou absorção do hidrogênio nos metais, usualmente em combinação com cargas aplicadas ou tensões residuais. Ocorre mais freqüentemente em aços de alta resistência ($>1100\text{MPa}$). Para os componentes aeronáuticos, a fonte comum de fragilização por hidrogênio é a absorção de hidrogênio durante o processo de fabricação tais como umidade e eletrodeposição.

Sobre a liga 2024

A adição do cobre ao alumínio, mesmo em pequenas quantidades, aumenta consideravelmente a resistência mecânica das ligas de alumínio. No entanto, quase sempre, as ligas de alumínio-cobre têm baixa resistência à corrosão, devido a três fatores:

- grandes diferenças de potencial de eletrodo entre a matriz e os precipitados;

- em algumas condições, a heterogeneidade da composição química da solução sólida;

- aparecimento de células galvânicas devido à presença de filmes de cobre depositados sobre a matriz, que ocorre com o progresso da corrosão. Inicialmente, quando a liga é atacada, se formam tanto íons de alumínio como de cobre. Depois, os íons de cobre depositam-se sobre a matriz por corrosão galvânica, pois estes constituem sítios favoráveis para a ocorrência das reações catódicas.

Esta liga é tratada termicamente e usada envelhecida tanto natural quanto artificialmente, sendo que a aplicação de um tratamento térmico adequado pode melhorar a sua resistência à corrosão. Em contrapartida, um tratamento térmico inadequado pode promover a precipitação de CuAl_2 em contorno de grão, o que a tornará susceptível à corrosão intergranular, à esfoliação e à corrosão sob tensão (NAKAZATO et al., 2001).

Esta liga, quando após um tratamento de solubilização, é submetida a um trabalho a frio (T3) ou envelhecimento artificial (T4), torna-se muito susceptível aos tipos de corrosão citados. Uma melhora significativa da sua resistência à corrosão é conseguida quando esta é submetida aos seguintes tratamentos:

- térmico de solubilização seguido de envelhecimento artificial (T6);
- trabalho a frio seguido de envelhecimento artificial (T8). Uma modificação do tratamento T8, conhecido como T851, proporciona alívio de tensões o que torna a liga muito resistente à corrosão sob tensão e à esfoliação.

Sobre a liga 7050

A literatura referente ao estudo da corrosão das ligas de alumínio 7050-T7 em solução de NaCl não é extensa. Predominam estudos sobre corrosão sob tensão (CST) e fadiga, devido à necessidade de atender ao requisito de alta resistência mecânica com tenacidade para o uso nas aeronaves.

Nesse item considera-se a preocupação dos fabricantes de ligas aeronáuticas. Transcreve-se, de forma resumida, algumas considerações de Starke e Staley (1996)

em seu artigo de revisão sobre a aplicação das ligas de alumínio na indústria aeronáutica

- preocupação com a corrosão sob tensão (CST).

No final da década de 70 e início da década de 80, surge a liga 7050. Os pesquisadores, à procura de uma maior tenacidade, sabiam que a solubilidade não deveria exceder àquela correspondente à temperatura da solução; uma vez que todo o excesso forma partículas grosseiras, que não adicionam resistência a um valor significativo e apresentam um efeito adverso em termos de tenacidade (BALDUCCI, 2002).

A liga 7050, usada como componente estrutural de uma aeronave, mesmo quando tensionada a um valor abaixo do seu limite de escoamento, pode sofrer uma falha do tipo catastrófica, ainda que na ausência de tensões cíclicas, devido ao aparecimento de fissuras que se propagam na presença de tensões de tração e de um meio agressivo (A umidade do ar qualifica-se como um meio agressivo para as ligas de alumínio).

A CST é um modo de fratura comum em certas condições microestruturais para as ligas das séries 2XXX e 7XXX. As combinações ligas de alumínio em relação às diversas formas de tratamento térmico, 7075-T6 e 2024-T3 por exemplo, têm contribuído para mais de 90% das falhas em serviço motivadas por CST. Nesse contexto, a liga 7050-T4, laminada e forjada, foi desenvolvida para atender requisitos de resistência mecânica e resistência à CST.

Segundo Starke e Staley (1996), até o ano de 1995, não se sabia de falha de desempenho motivada por CST em liga 7050-T4, embora a CST possa ser induzida em corpos de prova sob condições de laboratório extremamente severas. Para esse autor, o mecanismo responsável pela CST de uma liga de alumínio em um determinado meio é, ainda, questão aberta. E a maior parte das explicações oscila entre as variações de duas teorias básicas: a da dissolução anódica pelo avanço da fissura e a teoria da fragilização pelo hidrogênio.

Um fato importante a considerar é que o alumínio puro não apresenta a CST e para qualquer sistema considerado, a susceptibilidade geralmente aumenta com o teor

de soluto. Ressalta-se, então, a importância de controlar a composição química da matriz e dos precipitados como meio de prevenção da CST.

- preocupação com a corrosão tipo esfoliação e a corrosão intergranular.

A liga 7050 é resistente também, além da CST, à esfoliação. Os tratamentos tipos T6, T3 e T4 conferem-lhe grande resistência, embora a um custo de perda de 5% a 20% de resistência mecânica. O tratamento T7, porém, confere-lhe alta resistência sem causar perda de resistência mecânica e ainda resistência à CST superior ao das ligas 7075-T6 e 7150-T6.

Embora as ligas 7050 e 7150 em tratamento tipo T7 sejam resistentes à corrosão do tipo esfoliação, elas podem ser altamente susceptíveis à corrosão intergranular no tratamento tipo W (indicada para aqueles casos onde após o envelhecimento não se obteve uma fase estável) dependendo das condições de resfriamento. Quando o tratamento termo-mecânico é realizado numa condição tal que permita uma precipitação suficiente nos contornos de grão, a taxa de ataque dos produtos 7X50-W é tão considerável que eles podem sofrer a corrosão intergranular durante o tempo que ficam na fábrica (entre o resfriamento e o envelhecimento até o alívio final). O resfriamento, etapa do processamento termo-mecânico, aumenta a probabilidade de ocorrência da corrosão intergranular para produtos de espessura acima de 10 mm.

Neste contexto, devido à relevante utilização destas ligas resulta imperioso aprofundar o conhecimento em certos aspectos da corrosão relativamente pouco explorados que podem comprometer a vida útil de componentes essenciais dos aviões.

1.2 Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio possuem diversas aplicações como material estrutural, perdendo apenas para os aços. Apresentam densidade em torno de $2,7 \text{ g/cm}^3$, sendo aproximadamente um terço da densidade do aço, que somado à sua elevada resistência mecânica as tornam úteis na construção de aeronaves (MAZZOLANI, 1995).

O alumínio e, em geral, suas ligas apresentam boa resistência à corrosão atmosférica devido à formação espontânea de uma camada de óxidos de alumínio de

natureza complexa e aderente com espessura entre 0,005 μm e 0,01 μm , cujas características protetoras impedem a deterioração do substrato. Entretanto, em ambiente cuja umidade relativa do ar seja maior que 85%, a camada formada não apresenta um grau tão eficaz de proteção superficial (PANOSSIAN, 1993).

Estudos sobre a corrosão das ligas de alumínio são de considerável interesse devido à sua importância tecnológica, em particular as ligas Al 2024 (Alumínio-Cobre) e Al 7050 (Alumínio-Zinco) que são comumente utilizadas na indústria aeronáutica.

As ligas 2024 e 7050 são submetidas a um ciclo controlado de aquecimento e de resfriamento. Tal tratamento térmico possibilita um considerável aumento de resistência mecânica e o comportamento dessas ligas, frente à corrosão, é sensível ao tipo de tratamento térmico, ou seja, ao procedimento adotado nas diferentes possibilidades de ciclo controlado de aquecimento e de resfriamento. Quando essas ligas encontram-se expostas a um meio aquoso, principalmente contendo cloretos, há o aparecimento imediato de células galvânicas devido às diferenças nas atividades eletroquímicas entre fases e a matriz (NAKAZATO et al., 2001).

1.3 O processo de corrosão localizada

Convém, nesse item sobre a corrosão localizada, chamar a atenção para os seguintes aspectos: (i) o fenômeno eletroquímico; (ii) a corrosão por fresta; (iii) a célula oclusa; (iv) a corrosão por pite; (v) o mecanismo de corrosão por pite; (vi) fatores que conduzem ao ataque localizado e (vii) as etapas da corrosão localizada.

- (i) o fenômeno eletroquímico.

Segundo Davis (1999), um potencial de corrosão resulta de uma diferença de potencial procedente de uma célula local gerada na superfície ou sobre a superfície metálica e essa diferença procede geralmente da camada superficial devido à presença de microconstituintes catódicos, que podem ser compostos intermetálicos ou simples inclusões. Os microconstituintes mais comuns seriam o CuAl_2 , o FeAl_3 e o silício. Também, essa diferença de potencial pode se dar sobre a superfície devido às diferenças locais provenientes do meio. Um exemplo conhecido dessa diferença de potencial sobre a superfície, é o da célula de aeração diferencial.

A corrosão localizada não ocorre em água extremamente pura, na temperatura ambiente. Não ocorre também na ausência de oxigênio, mas pode ocorrer em solução muito condutora devido à presença de íon tal como cloreto

.

- (ii) a corrosão por fresta

Julga-se oportuno considerar as conseqüências de uma diferença de potencial sobre a superfície, ou seja, da formação de uma célula de aeração diferencial, quando o acesso do oxigênio ao metal é desigual, ou seja, não chega uniformemente em todas as áreas do metal. Então, células de oxigênio são formadas. Nas áreas com bom acesso ao oxigênio ocorrem as reações catódicas, enquanto haverá a dissolução do metal (a reação anódica) em área com pouco ou nenhum oxigênio. Um exemplo desse fato é a corrosão por fresta, um dos tipos de corrosão localizada, freqüente para o alumínio e suas ligas na presença de haletos agressivos, como o cloreto (SHREIR, 1994).

A corrosão por fresta ocorre em uma faixa estreita de um metal em relação a outro, onde a convecção da água é impedida. Enquanto o oxigênio no fundo da fresta é consumido surge uma área anódica na região adjacente a essa zona (correspondente ao fundo da fresta, aquela empobrecida de oxigênio).

Segundo Rosenfeld (1974), após este estágio inicial de formação da célula oclusa, a corrosão por fresta desenvolve-se com uma gradual diminuição do pH devido à hidrólise ($\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$) e, também, com um aumento da concentração do ânion cloreto dentro da fresta. Tal aumento vem em decorrência do efeito indireto da falta de oxigênio na célula oclusa, ou seja, após o esgotamento do oxigênio nenhuma reação de redução de oxigênio ocorre, porém, continua a dissolução do metal. Em consequência, haverá uma produção de carga positiva na solução, os íons Al^{3+} , que serão equilibrados pela migração de íons cloreto para dentro da fresta. Devido a essa migração, aparecerá uma crescente concentração de íons cloreto no interior da fresta que pode ser interpretada mediante a equação (1)



Ainda, de acordo com Rosenfeld (1974), mediante a equação acima, tanto os íons de hidrogênio quanto os de cloro aceleram a taxa de dissolução do alumínio e de suas ligas. Os íons H^+ e Cl^- encontram-se presentes na fresta como resultado de migração e hidrólise, por conseguinte a taxa de dissolução é aumentada. Este aumento na dissolução aumenta a migração e o resultado é um processo rapidamente acelerado ou auto-catalítico.

Enquanto prossegue em contínuo aumento a corrosão dentro da fresta, a taxa de redução de oxigênio também aumenta nas superfícies adjacentes. Dar-se-á uma proteção – catódica – das superfícies externas. Assim, o ataque é localizado dentro de áreas protegidas, enquanto a superfície restante sofre pequeno ou nenhum dano.

(iii) a célula oclusa.

A terminologia célula oclusa aplica-se aos casos onde o acesso do eletrólito é restrito, devido à geometria do material que se corrói (placas rebitadas, por exemplo) ou devido à existência de alguns depósitos (produtos de corrosão). Nesses casos, onde a corrosão ocorre sob condições de difusão restrita, dá-se o nome de célula oclusa de corrosão. Observa-se que a composição química da solução corrosiva, dentro das

cavidades oclusas, pode ser muito diferente da composição química do seio da solução. Segundo Pourbaix (1974), a influência desta diferença na composição é tão importante que ela deve ser considerada para qualquer explicação de todo processo de corrosão localizada. Por exemplo, recentemente, Lewis, Yan e Kelly (1999) consideraram a composição química das células oclusas em aviões militares americanos (tipo KC 135). Esses autores estudaram amostras de solução retiradas da área sobre a fuselagem do avião onde duas placas do casco (no caso, placas fabricadas com a liga 2024-T3) se sobrepõem e são rebitas e/ou soldadas juntas. Nessas áreas (conhecidas como *lap-splice joints*) onde a água e outras espécies migram por ação capilar, Lewis; Yan e Kelly (1999) identificaram os íons mais prevalentes (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , K^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}). Empregaram a técnica da eletroforese capilar, uma técnica nova para estudos de corrosão e, também, atraente pelo fato de que pequenos volumes de solução são encontrados nos sítios de corrosão.

(iv) corrosão por pite

De acordo com Shreir (1994), um segundo tipo de corrosão localizada é a corrosão por pite, muito freqüente para o alumínio e suas ligas. É um tipo único de reação anódica. Trata-se de um processo autocatalítico: há uma acidificação local resultante da hidrólise dos íons metálicos, que leva a uma quebra da camada passiva sob um valor crítico de pH. A acidificação impede a repassivação e, assim, a corrosão se propaga de modo autocatalítico. O pite pode ser considerado como um caso limite do ataque localizado onde pequenas áreas da superfície do metal são atacadas enquanto as áreas remanescentes não são afetadas.

Enquanto as muitas formas de ataque localizado, inclusive o pite, possam com freqüência estar relacionadas a uma heterogeneidade bem definida com o sistema metal/meio (por exemplo, fresta), o pite pode ocorrer em sistema que é aparentemente livre de heterogeneidades, desde que a solução contenha um ânion agressivo, tal como o cloreto. Contudo, para a propagação do pite formado nesse meio contendo cloreto, é necessária uma condição a mais. Segundo Szklarska-Smialowska (1992), há um consenso de que para a propagação dos pites em soluções com cloreto é necessária a

formação (dentro do pite) de uma condição ácida. Em continuação ao nosso paralelismo entre a fresta e o pite deve ser enfatizado que, enquanto a corrosão por fresta pode ocorrer na maior parte das soluções com eletrólito corrosivo, ocorrerá o pite (sobre uma superfície totalmente exposta) apenas se certos ânions estiverem presentes na solução. Assim, um aço inoxidável 18/8, livre da corrosão por fresta, sofrerá o pite numa solução estagnante de NaCl e os sítios de pite serão aleatórios e imprevisíveis; se uma corrosão por fresta estiver ocorrendo, os pites serão localizados dentro da fresta e a taxa de propagação do pite será maior do que aquela da superfície livremente exposta. Por outro lado, o aço não sofrerá o pite se estiver imerso em uma solução de, por exemplo, sulfato de sódio.

Fresta e pite apresentam uma série de características em comum: a) envolvem estado passivo do metal; b) ocorrem principalmente dentro de uma faixa de potenciais anódicos de polarização; c) dois estágios: primeiro, o de incubação, nucleação ou indução; segundo, o de desenvolvimento, propagação e crescimento.

Está estabelecido: o pite pode ser considerado como uma corrosão em fresta na qual os pites formam as suas próprias frestas. Mas, enquanto uma heterogeneidade macroscópica determina o sítio do ataque na corrosão por fresta, os sítios do ataque por pite são determinados por características microscópicas no filme passivo.

O pite pode ocorrer sobre uma faixa larga de pHs e de potenciais. Ademais, o potencial de redução da solução deve exceder um certo valor crítico para o pite iniciar.

Em soluções quase neutras, este potencial é obtido pela presença de oxigênio dissolvido; porém, os cátions metálicos de um maior potencial de redução, em relação ao potencial crítico, levam mais rapidamente ao pite que o oxigênio dissolvido; por exemplo, o FeCl_3 , CuCl_2 e HgCl_2 .

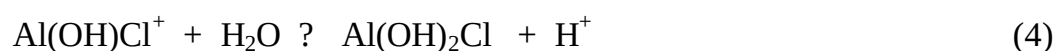
Condições estagnantes que impedem a mistura do católito alcalino com o anólito ácido favorecerão ao pite. Assim, a fresta ou o aprisionamento de uma solução em uma parte inativa de um sistema metal/meio levará ao pite, enquanto o movimento da solução diminuirá a propensão ao pite. De modo contrário, um pite pode iniciar, mas a concentração local de íon cloreto e H^+ , que são necessários para a propagação do pite, podem ser removidos por corrente de convecção, de modo que após um curto período de tempo, o pite fica inativo.

(v) mecanismo de corrosão por pite do alumínio

Segundo Szlarska-Smialowska (1999), são semelhantes os mecanismos de corrosão por pite do alumínio e do aço em ambientes aquosos contendo cloreto. A característica típica do processo é a formação de ácido dentro da célula oclusa. Se a água apresentar alguns traços de cobre, a película apassivadora de Al_2O_3 ao redor do pite atua como cátodo, mas a sua efetividade em reduzir o oxigênio dissolvido é significativamente aumentada se o cobre for depositado sobre a superfície ou se entrar no reticulado do Al_2O_3 . Explica-se, então, o motivo de o alumínio sofrer intensa corrosão localizada por pite em água contendo íons cobre. Considerações análogas podem ser efetuadas na presença de fases intermetálicas, tais como FeAl_3 e CuAl_2 , que podem aumentar a cinética da redução do oxigênio.

Teorias sobre o mecanismo da corrosão por pite do alumínio têm sido revisadas. Pode-se mencionar, de acordo com Szklarska-Smialowska (1999), que entre os pesquisadores: (i) há consenso quanto à presença de um filme de sal dentro do pite; (ii) também há consenso quanto à possibilidade deste filme de sal vir a impedir a propagação do pite; (iii) desconhecem a composição dessa camada de sal; (iv) há consenso de que a formação dessa camada de sal pode ocorrer durante a nucleação e primeiro estágio de crescimento ou, ainda, durante um estágio posterior de crescimento do pite.

Para Szklarska-Smialowska (1999), em metais como Mg, Zn, Al, Fe, Ni e Zr (isto é, metais que sofrem pite), os produtos de dissolução MeCl_x , formam sal sólido no pite, por exemplo, o AlCl_3 e o $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$. Conforme o tipo de sal ter-se-á um valor de pH da solução dentro do pite. As reações comumente propostas são:



(vi) fatores que conduzem ao ataque localizado.

Em muitos sistemas metal/meio a corrosão tende a ser uniforme, porém, existe uma variedade de fatores associados ao metal, o meio e a geometria do sistema que favorecem um ataque do tipo localizado.

(vii) as quatro etapas da corrosão localizada

De acordo com Foley (1986), a corrosão localizada, que em geral apresenta-se como pite, fresta, ou certos aspectos de corrosão sob tensão fraturante, é um processo com muitas etapas. Pode-se dizer que há quatro etapas envolvidas: primeira, adsorção do ânion reativo sobre o óxido que recobre o metal; segunda, reação química do ânion adsorvido com o íon alumínio no reticulado do óxido ou com o hidróxido de alumínio precipitado; terceira, afinamento do óxido por dissolução e quarta, ataque direto do metal exposto pelo ânion, talvez assistido por um potencial anódico.

Quando essas quatro etapas são reconhecidas, as pesquisas, aparentemente dispersas, assumem uma certa coerência; os resultados experimentais obtidos ajustam-se entre si formando uma certa configuração. Por exemplo, a primeira etapa, em um processo de superfície tal como o pite, deve ser a de adsorção de algumas espécies reativas. Como uma primeira etapa, a sua importância é óbvia. Porém, propor que o pite seja explicado em termos de teoria de adsorção não só é uma grande presunção, mas um equívoco, porque implica que as demais etapas sejam de menor importância.

Quanto às ligas de alumínio há um consenso sobre o envolvimento de certos processos físicos ou químicos. Entretanto, não há um acordo geral em relação à importância de cada um desses processos. Uma abordagem de quatro etapas é mais prática e de maior utilidade para um engenheiro, interessado em mitigar o processo de corrosão. Qualquer uma das etapas, uma vez que fosse possível eliminá-las, já traria vantagens na prevenção da corrosão localizada.

1.4 O processo de corrosão por pite

Quatro estágios de corrosão por pite podem ser distinguidos: (1) os processos que ocorrem no filme passivo, na fronteira do filme passivo e a solução; (2) os processos ocorrendo dentro do filme passivo, quando não ocorrem mudanças microscópicas em um filme; (3) formação dos chamados pites metastáveis que se iniciam e crescem por um curto período de tempo abaixo do potencial crítico de pite e depois se passivam (esta é uma etapa intermediária no pite); e (4) crescimento do pite estável, acima de um certo potencial chamado de potencial crítico de pite.

É óbvio que um pite se desenvolverá quando as condições dentro dele forem tais que ele esteja no estado ativo. Há muitos anos Galvele (1970) sugeriu que os pites estáveis cresceriam continuamente se o valor crítico de x_i (profundidade de pite vezes a densidade de corrente) fosse excedido. Ele desenvolveu esta regra levando em consideração a acidificação da solução de pite. É bem sabido que os pites (com algumas exceções) ocorrem somente em soluções halogênicas. Daí, tanto a acidificação quanto os íons cloreto são necessários para o desenvolvimento do pite. A magnitude do pH está ligada à concentração dos íons cloreto na solução do pite (o pH é mais baixo quando a concentração de cloreto é mais alta até que um sal de metal sólido seja formado). Como é geralmente aceito, uma condição necessária para o crescimento do pite é a presença de um filme salino no fundo do pite. A presença de um filme salino é o resultado de uma alta taxa de dissolução dentro do pite e a conseqüente acidificação. Os filmes salinos se estabilizam somente em uma solução altamente ácida.

Os pites cristalográficos freqüentemente são observados, especialmente no estágio inicial do desenvolvimento do pite. Neste caso, nenhuma camada salina poderia estar presente dentro do pite e o pite está provavelmente crescendo sob controle ôhmico.

1.5 Crescimento do pite

A previsão do crescimento do pite é importante de um ponto de vista prático, portanto muitos trabalhos têm sido realizados para estabelecer a cinética do crescimento do pite. Diferentes tipos de experimentos foram feitos; medidas do

crescimento do pite em pites naturais e artificiais e potencial de circuito aberto em um potencial aplicado. Além de estabelecer a profundidade e o raio do pite, o número de pites foi contado como uma função do tempo. A maioria dos experimentos foi feita em aço (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

Uma das primeiras investigações da cinética do crescimento do pite no alumínio foi feita por Godard (1960), o qual encontrou que a profundidade do pite era proporcional a $t^{1/3}$. Prevendo a profundidade do pite desta relação, ele obteve uma boa concordância com o pite em serviço.

Hunkeler e Boehini (1981) mediram o tempo exigido para os pites perfurarem as folhas de alumínio de diferentes espessuras em soluções de cloreto e em solução de cloreto contendo diferentes ânions em um potencial constante. Eles descobriram que o crescimento do pite é ohmicamente controlado porque a taxa de crescimento do pite está relacionada com a condutividade do eletrólito do volume total. A profundidade do pite é uma função de tempo ($d=t^{1/2}$). Valores semelhantes foram obtidos quando estudando pites artificiais: $d=t^{0,45}$, $i=t^{-0,48}$ (BUZZA; ALKIRE, 1995).

Os resultados experimentais, mostrando que o raio do pite (em pites hemisféricos) ou a profundidade aumentavam com a raiz quadrada do tempo e que a densidade de corrente do pite diminuía com a raiz quadrada do tempo, são consistentes tanto com a difusão controlada como com a taxa de crescimento ôhmico controlado do pite. Neste caso dos experimentos realizados por Buzza e Alkire (1995) em um pite artificial iniciado por um pulso de raio laser, a taxa de crescimento do pite não foi dependente do potencial aplicado (em potencial aplicado de $-0,7$ e $-0,54$), portanto eles chegaram à conclusão que o crescimento do pite era por difusão controlada. A discrepância entre os resultados relatados por Hunkeler e Boehni (1981) e por Buzza e Alkire (1995), pode ter sido causada por diferentes condições experimentais.

É interessante encontrar a corrente do pite em um tempo inicial ao seu desenvolvimento. Frankel (1990); Sehgal, Lu e Frankel (1998) estudaram o crescimento de um pite bidimensional em um tênue filme de alumínio pelo monitoramento de vídeo de um pite em um potencial constante. Eles converteram a taxa de corrosão da parede do pite para corrente. Foi encontrada uma densidade de corrente bem alta que aumenta linearmente com o potencial e alcança um valor

limitado em um potencial alto. Portanto, no início, o crescimento do pite estava sob controle ôhmico e depois, sob controle de transporte de massa. A corrente máxima observada durante o crescimento do pite em NaCl 0,1 M foi 120 A/cm².

1.6 Química nos pites

Já é sabido que dentro dos pites de Al existe a camada de sal, se não durante a nucleação do pite e o primeiro estado de seu crescimento, então durante um período posterior ao mesmo. Como observado por Vijh (1972) em metais tais como Mg, Zn, Al, Fe, Ni e Zr (ou seja, metais que sofrem o processo chamado pite) o produto de dissolução, MeCl_x, forma um sal sólido nos pites. É quase que unanimemente aceito que um filme de sal estabiliza o pite. No entanto, não há conhecimento claro sobre a composição da camada salina. Na literatura são mencionados dois diferentes tipos de sal de pite: Cloreto de alumínio (AlCl₃) e oxicloretos de alumínio Al(OH)₂Cl e Al(OH)₂Cl₂. Dependendo do tipo de sal, diferente pH da solução dentro do pite pode ser esperado. No caso da presença de AlCl₃ o pH deve ser em torno de 1, porque o pH do AlCl₃ saturado é -0,3 (VERMILYEA, 1971). Por outro lado, a solução saturada de Al(OH)₂Cl apresenta um pH igual a 3 (VIJH, 1973). Segundo Hagyar e Williams (1961), ocorre a seguinte seqüência de reações, a ionização da superfície pura do Al ocorre rapidamente e Al³⁺ sofre hidrólise muito rapidamente:



O hidróxido de alumínio reage com o cloreto



E então com a água produzindo as condições ácidas



Observa-se que de 15 a 20% da corrente é consumida pela evolução do hidrogênio dentro dos pites.

1.7 Inibidores

O efeito dos inibidores na corrosão por pite é avaliado, principalmente, medindo o potencial de pite. Os cromatos e dicromatos são os inibidores mais estudados e os mais importantes para as ligas de alumínio. Os ânions cromatos são considerados serem bons inibidores para a corrosão por pite de alumínio em soluções de cloreto, mas eles têm a desvantagem de serem muito tóxicos. Portanto, o interesse tem sido direcionado ao uso de outros inibidores sem efeitos adversos (ZEIN EL ABEDIN, 2001).

Eles 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 dicromatos nos banhos variam entre 2 e 15% e as desses aditivos variam entre 0,5 e 1%. Os molibdatos e tungstatos em concentrações de 0,01 a 0,1 M também foram testados nos processos de anodização, as camadas formadas na presença de molibdatos resultaram ser mais espessas e mecanicamente resistentes (SUZUKI, 1989; MORLIDGE et al., 1999; SHARMA et al., 1999). O efeito inibidor da corrosão dos dicromatos e molibdatos 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 cloretos, o último parece também se incorporar no filme e exercer um efeito similar em determinadas condições de concentração e de pH. A química dos molibdatos e tungstatos em soluções aquosas é mais complexa do que a dos cromatos e seus comportamentos eletroquímicos foram menos estudados, desconhecendo-se os efeitos na corrosão das ligas 2XXX e 7XXX.

Com base em semelhança em estrutura química e no comportamento esperado entre o íon cromato e os íons do grupo VIB da tabela periódica, a atenção foi focalizada nos íons molibdato e tungstato. Por causa de sua baixa toxicidade a espécies aquáticas, o molibdato e o tungstato estão sendo usados cada vez mais como inibidores de corrosão para vários metais, inclusive o alumínio. Vários pesquisadores têm se

concentrado em estudar a interação do molibdato com o alumínio. Por outro lado, poucos trabalhos têm sido direcionados ao estudo do comportamento eletroquímico do alumínio em soluções de cloreto contendo tungstato.

Augustynski (1978) usou o método XPS para estudar o efeito dos íons NO_3^- e CrO_4^- como inibidores de corrosão para o Al. Os filmes formados no Al, na presença dos ânions cromatos, foram tidos como sendo compostos de cromo III hidratado e óxido de Al III, bem como uma importante quantidade de espécies de cromato VI adsorvidas. Os resultados mostram que as interações entre o Al e vários íons agressivos (cloreto) ou inibidores em solução, existem em potenciais distintamente mais negativos do que o potencial crítico para o pite. Eles descobriram que os inibidores estudados sofrem redução dentro do filme do óxido protetor. Resultados um tanto semelhantes foram registrados também por Rabo et al. (1975). Usando o método SIMS, uma rápida adsorção de cromo pela alumina foi assumida estar associada à redução do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ nas pontas das falhas no filme da superfície: uma adsorção mais gradual do cromo foi também presumida estar associada à penetração do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ na camada externa do filme. Foi sugerido que os cromatos inibem a ação bloqueando a incorporação do Cl^- no filme do óxido. Supôs-se então que a redução dos oxi-ânions inibidores fornece átomos de oxigênio que permitem o deslocamento do Cl^- da interface metal/óxido.

Hawkins, Isaacs e Heald (1987) estudaram a interação das espécies de cromato com a camada de óxido formada pelo ar no Al e os filmes anódicos usando detecção de absorção por raio-X. Eles observaram a presença de diferentes espécies de valência de Cr dependendo da espessura da camada de óxido. O Cr(III) estava presente após a imersão de um eletrodo com um filme de ar formado dentro de uma solução de cromato/cloreto. Por outro lado, uma significativa quantidade de Cr(VI) foi encontrada em um espesso filme anódico. Em um filme de espessura intermediária (6 nm), tanto o Cr(III) quanto o Cr(VI) estavam presentes. Estes autores afirmam que a redução rápida das espécies de cromato procede nas bases da falha. Para filmes formados ao ar, é considerado que as espécies penetrantes do cromato podem ser reduzidas por um processo de condução de elétrons pelo filme residual, quando sua região externa for dissolvida.

Estudos de raios-X da valência do Cr no alumínio têm mostrado que espécies do Cr com valência III e VI podem estar presentes em um filme passivo no alumínio. Cr trivalente é incorporado no filme do óxido quando o alumínio é anodizado em uma solução de cromato (CHUNG et al., 1991) e costuma estar presente a alguma profundidade no óxido. Pride, Scully e Hudson (1994) relataram que o cromato afeta também os pites metastáveis; a nucleação dos pites metastáveis diminui em um dado potencial e concentração de cloreto.

Os resultados experimentais indicam, sem dúvida, que após a imersão do Al às soluções neutras de cromato, dois fenômenos ocorrem: adsorção do cromato e sua redução parcial. Várias possíveis ações dos cromatos podem ser levadas em consideração: (1) os cromatos podem adsorver-se em manchas defeituosas, diminuindo a área ativa da superfície e, portanto, aumentando as propriedades passivas de um filme; (2) os cromatos podem incorporar-se nos sítios defectivos do filme e podem ser reduzidos em óxidos de cromo, aumentando a proteção do filme contra o ataque do cloreto; (3) os cromatos e/ou os óxidos de cromo podem mudar as propriedades condutoras do filme passivo.

Cartledge (1966) afirmou que o cromato age como um inibidor de adsorção da corrosão na forma não reduzida. Ele descobriu que em soluções neutras contendo cromatos e ar, quanto mais rápida a reação catódica, mais rápida a redução do oxigênio e não há redução do cromato. Portanto, neste caso, o verdadeiro passivador é o oxigênio e o inibidor atua diminuindo a corrente de passivação crítica como resultado da adsorção do cromato na superfície do metal. Thomas e Nurse (1967) chegaram à mesma conclusão com base nas medidas potencioestáticas. Breslin; Treacy e Carrol (1994) estudaram o comportamento eletroquímico do alumínio em soluções agressivas de cloreto contendo molibdato e dicromato. Eles observaram o aumento do potencial de pite em ambas as soluções. Eles também mediram a percepção do cromo pelo pó de alumínio em uma solução de diferentes concentrações de Cl^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A percepção menor do cromo foi nas soluções de cloreto mais concentradas (0,2 M). Nesta concentração de Cl^- o potencial de pite praticamente não muda com a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de 0 a 0,2 mol/dm². Eles sugeriram que a redução das espécies de molibdato e cromato ocorre na região de falha do filme passivo.

A Figura 1.1 é interessante pelo fato de mostrar as curvas de polarização do Al em NaCl 0,5 M com uma adição de $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 0,1 e 0,05 M a pH 7.

A corrente passiva é menor (portanto mostra propriedades passivas melhores) para uma concentração menor de molibdato, mas o potencial de pite é menos positivo. Em uma concentração de molibdato, a corrente passiva é maior e o potencial de pite também é maior. Este resultado mostra que o filme mais protetor medido pela densidade de corrente nem sempre conduzirá a uma melhor resistência ao pite.

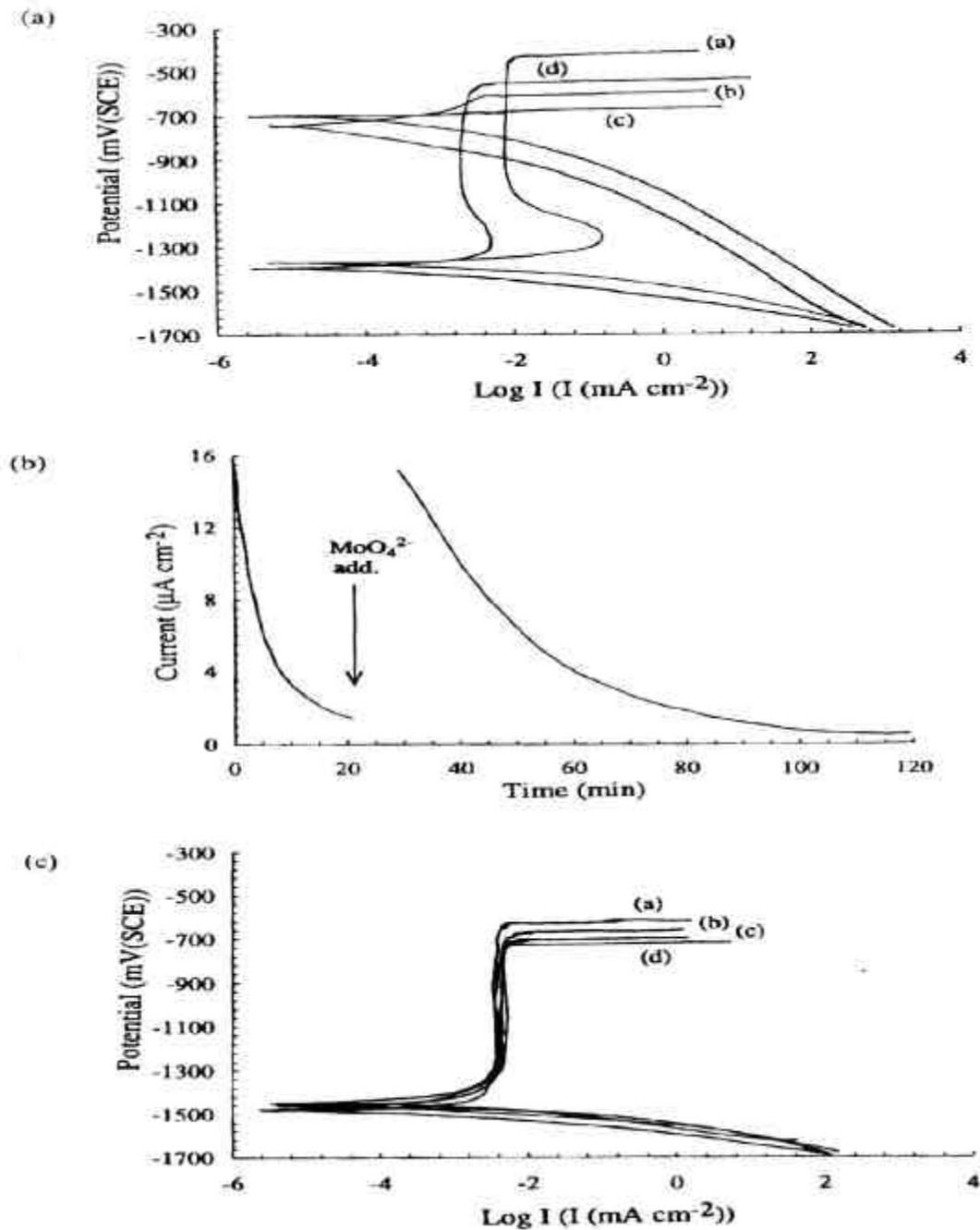


Figura 1.1 - (A) Curvas de polarização potenciodinâmica de 99,99% Al em (a) 0,5 mol/dm³ NaCl, 0,1 mol/dm³ Na₂Mo₂O₄, pH 7; (b) 0,5 mol/dm³ NaCl, 0,1 mol/dm³ Na₂Mo₂O₄, pH 5; (c) 0,5 mol/dm³ NaCl, 0,1 mol/dm³ Na₂Mo₂O₄, pH 2; (d) 0,5 mol/dm³ NaCl, 0,05 mol/dm³ Na₂Mo₂O₄, pH 7; (B) Curva Potenciostática corrente-tempo de 99,99% Al polarizada em -1350 mV(SCE) em uma solução neutra de 0,5 mol/dm³ NaCl, para a qual foi adicionada uma solução de 0,1 mol/dm³ Na₂Mo₂O₄ após um período de passivação de 20 min. (C) Curvas de polarização potenciodinâmica de 99,99% Al em soluções neutras de 0,5 mol/dm³ NaCl contendo (a) 0,2 mol/dm³ Na₂Cr₂O₇ (b) 0,1 mol/dm³ Na₂Cr₂O₇ (c) 0,05 mol/dm³ Na₂Cr₂O₇ (d) 0,04 mol/dm³ Na₂Cr₂O₇ (BRESLIN; TREACY; CARROL, 1994).

Um alto potencial de pite associado a uma corrente passiva alta também foi observado para concentrações de cromato de $1,5 \cdot 10^{-4}$ a 0,01 M. No entanto, em cromato 0,1 M, a corrente passiva foi a mais baixa e o potencial do pite foi o mais positivo, como visto na Figura 1.2.

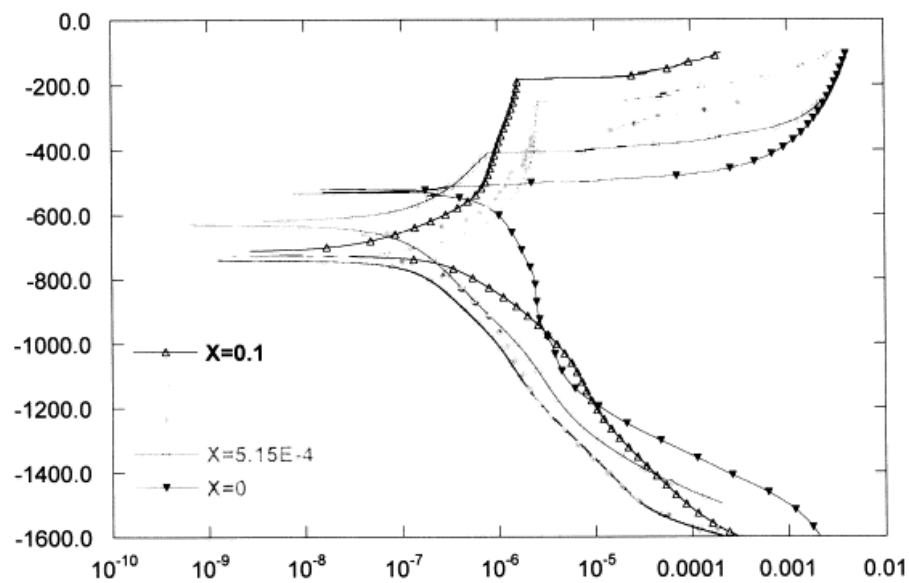


Figura 1.2 - Curvas de polarização anódica para Al 2024-T3 em NaCl 0,1 M com diferentes concentrações de cromato de potássio (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992).

Essa figura apresenta as curvas de polarização em Al 2024 0,1 M de NaCl com diferentes concentrações de cromato. O potencial de pite aumenta e o potencial de corrosão diminui à medida que a concentração de cromato aumenta, como mostrado na Figura 1.3.

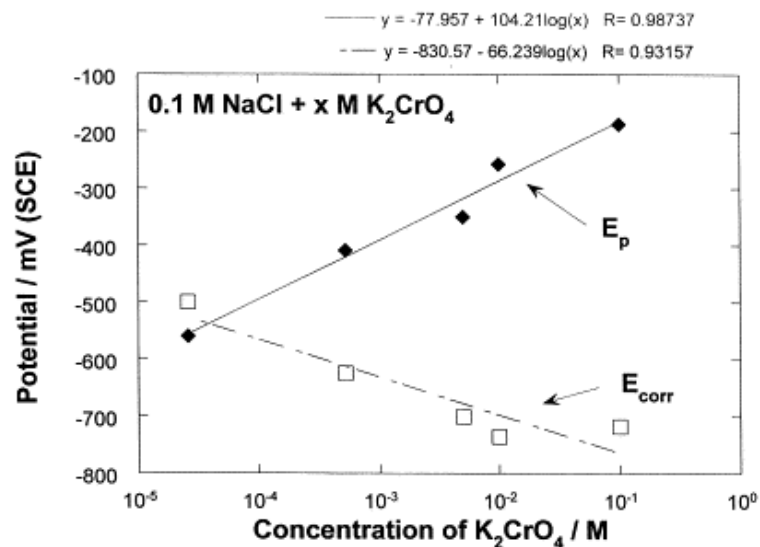


Figura. 1.3 - Dependência dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_p) em concentração de cromato para a liga 2024 (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992).

Na região da concentração de cromato estudada o potencial de pite aumenta linearmente com o pH, isso é visto na Figura 1.4.

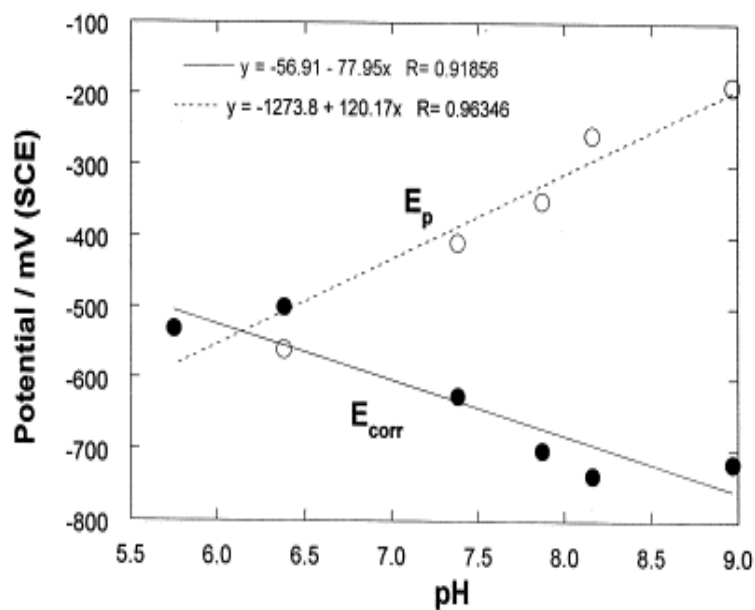


Figura 1.4 - Dependência do pH em potencial de corrosão e de pite em soluções de cromato (SZKLARSKA - SMIALOWSKA, 1992).

Estes resultados mostram claramente que o pH tem um importante papel na inibição do cromato. Infelizmente, não há estudos do efeito do pH nos cromatos na inibição do Al. Talvez, exista um efeito sinérgico entre os íons cromato e hidróxido. Vale a pena mencionar que o mesmo valor do potencial de pite das ligas de alumínio 8090 e 2014 foi medido em 1-10% do peso das soluções de NaCl em pH 2,6 e 11 (AMBAT; DWARAKADASA, 1994). O pH foi ajustado usando HCl ou NaOH. Em um outro artigo um potencial constante de pite foi medido em pH controlado entre 6 e 8 (LAMPEAS; KOUTSOUKOS, 1994).

Deve ser observado que muitos inibidores que não são incorporados ao filme passivo aumentam o potencial de pite do Al. Citrato, tartarato, benzoato e acetato aumentam o potencial de pite do Al porém a um grau menor do que o nitrato e fosfato (RUD; SCULLY, 1980).

Davis e Moshier (1988) estudaram a interação do molibdato de sódio exposto a soluções de cloreto usando Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS). Os espectros mostraram vários diferentes estados de oxidação, identificados como MoO_2 , MoO_4^{2-} e MoO_3 , presentes no filme passivo. Com base nas concentrações relativas dessas espécies e na espessura do filme passivo nos parâmetros eletroquímicos, foram desenvolvidos mecanismos para descrever como as mudanças na química do filme passivo conduzem a uma melhor resistência ao pite. Eles mostraram que a formação de Mo^{+3} não melhorou a passividade, mas que as melhoras na resistência do pite foram associadas à região do filme, rica em molibdato, que inibia o ingresso dos ânions Cl^- à interface do metal.

Os estudos de revestimento por conversão de cromato esclarecem a um certo grau a ação dos cromatos no potencial de corrosão. Quando o Al com o revestimento por conversão de Alodine é imerso em uma solução de NaCl, uma pequena quantidade de cromatos é liberada (ZHAO; FRANKEL; MCCREERY, 1998). Como mostrado por medidas de polarização (Figura 1.4) a presença de 15 ppm de cromato em solução de cloreto diminui o potencial de corrosão na região onde não ocorre corrosão por pite; daí, a região do potencial abaixo do potencial de pite é ampliada. Este efeito provavelmente é causado pelo aumento do pH da solução. Por exemplo, o pH de NaCl

1M é 5,7 e na mesma solução com 100 ppm de cromato o pH é 7,4. Esta mudança no pH corresponde a uma diminuição de cerca de 100mV no potencial de corrosão. Uma adição de cerca de 0,01M de cromato aumenta o pH para 8,2 que corresponde a uma diminuição do potencial de corrosão de cerca de 150 mV. Como visto na Figura 1.4, o potencial muda 50 mV por unidade de pH. Não foram realizados estudos sistemáticos para encontrar a contribuição do cromato nas diminuições do potencial de circuito aberto do Al.

Hunkeler e Boehni (1981) estudaram o efeito de diferentes ânions no crescimento do pite no alumínio e descobriram a ação inibidora do cromato e nitrato. Estes ânions foram adicionados à solução de cloreto durante o estágio de crescimento do pite, e o possível efeito inibidor, na nucleação do pite, foi eliminado. Eles relataram que uma adição de 10^{-3} e 10^{-1} M de NO_3^- e CrO_4^{2-} , respectivamente, é necessária para inibir o crescimento do pite do alumínio em 10^{-2} M de NaCl de pH 11. Parece que o efeito do cromato no crescimento do pite é complicado porque Sehgal, Lu e Frankel (1998), que estudaram um pite bidimensional, encontraram que as baixas concentrações de cromato em NaCl 0,1N não têm efeito ou até mesmo aumentam o crescimento do pite, enquanto somente concentrações muito altas inibem o crescimento do pite.

Os cromatos, como inibidores de corrosão por pite, podem atuar de diferentes maneiras. Mas o mecanismo de sua ação ainda não é conhecido. Os ânions cromato podem aumentar o pH em soluções neutras e o aumento da reação de polarização catódica, diminuindo o potencial de corrosão. Eles podem aumentar o potencial de pite como resultado de um aumento de pH em soluções neutras; podem melhorar o filme contra a corrosão por pite por uma restrição de adsorção de ânions cloreto na superfície ou pela restrição da entrada do cloreto ao filme passivo com óxido de cromo incorporado tapando os sítios de falha no filme passivo e podem mudar a estrutura eletrônica do filme passivo. A ação do cromato no crescimento do pite não é clara, mas parece que somente uma alta concentração de cromato diminuirá o crescimento do pite.

A fim de calcular os parâmetros estatísticos associados à morfologia, alguns aspectos deste tipo de corrosão devem ser considerados. Os pites podem ser estreitos e profundos ou largos e de pouca profundidade, isolados ou tão juntos que parecem uma superfície rugosa semelhante a um ataque uniforme. Embora a propagação da taxa de pite no metal seja difícil de prever, a estrutura metalúrgica e a geometria inicial do sistema determinam sua localização e distribuição. Geralmente o pite cresce, mais rapidamente, em direção à gravidade e, provavelmente por essa razão, um pite natural é descrito como uma cavidade em que o diâmetro da superfície é igual à sua profundidade ou um pouco menor que ela. Alguns autores, como por exemplo Fontana (1987), estudaram a cinética do crescimento dos pites em pites artificiais iniciados por experimentos eletroquímicos. Eles encontraram que a dependência dos parâmetros de crescimento (raio do pite ou profundidade do pite) sobre o tempo de imersão poderia freqüentemente ser expressa por equações simples da forma kt^m , onde k e $1/3 \leq m \leq 1$ são constantes empíricas. Todas as pesquisas feitas nos últimos 15 anos valorizam o conhecimento do mecanismo do pite; todavia uma outra questão, não resolvida ainda, permanece. Não está claro que tipo de condições devem ser satisfeitas para se obter os pites de uma maneira particular. Parece que os pites dependem, principalmente, de processos eletroquímicos na interface metal/eletrólito e da distribuição potencial dentro das cavidades. Contudo, é possível classificar pites aparentemente estáveis pela forma na qual eles se apresentam; um método divide os pites em irregulares ou geometricamente regulares. No último caso, poliedros com orientação cristalográfica e outras geometrias simples tais como pites cônicos, hemisféricos e cilíndricos sempre são citados (PICKERING, 1995).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Composição das ligas

As ligas Al2024-T351 e Al7050-T7451, utilizadas para o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram fornecidas, na forma de placas, pela Empresa Brasileira de Aeronáutica – EMBRAER S.A.. Sua composição química, de acordo com as especificações das normas americanas SAE-AMS QQ-A-250/4E (1992) e SAE-AMS 4050E (1992), respectivamente, encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química das ligas de alumínio 2024 e 7050

Segundo normas SAE-AMS								
Liga	% Zn	% Mg	% Cu	% Zr	% Fe	% Mn	% Cr	% Si
Mín.		1,20	3,80			0,30		
2024								
Máx	0,25	1,80	4,90	0,05	0,50	0,90	0,10	0,50
Experimental		1,30	4,59					
Mín.	5,70	1,90	2,00	0,08				
7050								
Máx	6,70	2,60	2,60	0,15	0,15	0,10	0,04	0,12
Experimental	6,26	2,00	2,14					

2.1.2 Eletrólitos

Os ensaios foram realizados utilizando-se, como eletrólito, soluções aquosas de NaCl 3,5 % (m/m) contendo Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 0,05 M .

As soluções foram ajustadas a pH 8,2 pela adição de ácido clorídrico 0,01 M, mantendo a $[Cl^-]$ constante, ou hidróxido de sódio 0,01 M, empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro e o auxílio de um agitador magnético.

As soluções foram preparadas com água destilada e reagente de grau analítico:

Cloreto de sódio NaCl p.a - marca VETEC

Cromato de sódio Na_2CrO_4 p.a. – marca ECIBRA

Molibdato de sódio Na_2MoO_4 p.a. – marca ECIBRA

Tungstato de sódio Na_2WO_4 p.a. – marca VETEC

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Ensaio de imersão prolongada

Os ensaios de corrosão foram realizados com o auxílio das normas técnicas American Society For Testing and Materials. Como eletrólito utilizou-se NaCl 3,5% (m/m), (pH = 8,2). Ensaios de perda de massa 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 minutos. Em seguida foram mergulhadas em uma solução alcalina, TURCO 4215-NC-LT, a 60 °C, durante 15 minutos, 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 colocadas em um frasco com aproximadamente 250 mL de solução de NaCl 3,5% (m/m), aerada naturalmente e à temperatura ambiente, com e sem a presença de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05M, (pH 8,2), suspensas por um fio de náilon, tendo em sua extremidade não imersa uma etiqueta de identificação, e mantidas durante cerca de oito meses em imersão. Após esse período, as amostras foram retiradas da solução de NaCl 3,5% e enxaguadas com água destilada em abundância. Após a secagem em um fluxo de ar, os produtos de

corrosão, remanescentes sobre a superfície metálica, foram examinados através de um microscópio óptico com um aumento de 80x.

2.2.2 Microscopia óptica (MO)

Técnica utilizada para a caracterização da superfície das ligas após os ensaios de corrosão. O Estereoscópio Leica GZ-6 (ampliações de 3,7 a 80x) permite identificar danos na superfície da amostra e visualizar relevos não-planos. Entretanto, para grandes ampliações existe uma certa limitação, com um aumento na distorção de formas e redução do foco, tornando cada vez mais necessário o uso de lentes, o que restringe seu uso ao limite de até 80x, que foi a ampliação utilizada neste trabalho.

2.2.3 Medidas de dureza Rockwell B

Nas medidas de dureza Rockwell B (ASTM E 18, 1997), o acompanhamento da deterioração superficial pode ser feito através da medida da resistência da superfície do material à penetração. O penetrador utilizado foi um penetrador de esfera de aço temperado com um diâmetro de 1/16" e a carga aplicada foi de 100 kgf.

2.2.4 Decapagem das amostras

Os produtos de corrosão foram totalmente removidos por decapagem das amostras com solução contendo $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ (ASTM B 137, 1989) a 100 °C durante 5 minutos sendo, em seguida, enxaguadas e secas em um fluxo de ar e então obtidas as massas dos substratos por pesagem em balança analítica de precisão de 0,1mg para obter uma massa constante para as amostras. Estas foram decapadas e pesadas por várias vezes. Esta operação foi finalizada quando as três primeiras casas decimais se igualaram.

2.2.5 Difractometria de raios-X

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

2.2.6 Análise do perfil e processamento de imagens

A análise de imagens, utilizada nesse trabalho, pode ser definida como uma técnica alternativa para avaliar a corrosão por pite através da determinação do número de pites e de sua característica morfológica. Para o desenvolvimento da análise de imagem foram utilizados alguns comandos dos programas Image Pro Plus, Image Tool e Image J. A função “Threshold”, que significa limiarização, foi usada para criar uma imagem binária de uma imagem de escala cinza, tipicamente como um prelúdio para análise futura. Quando se seleciona a função, ela apresenta uma caixa de diálogo que tem um gráfico do histograma da imagem inteira. As regiões de interesse, selecionadas pelo ajuste de limiares, serão representadas pelo valor 255 (brancas), enquanto que o restante da imagem assume o valor 0 (preto) após a limiarização.

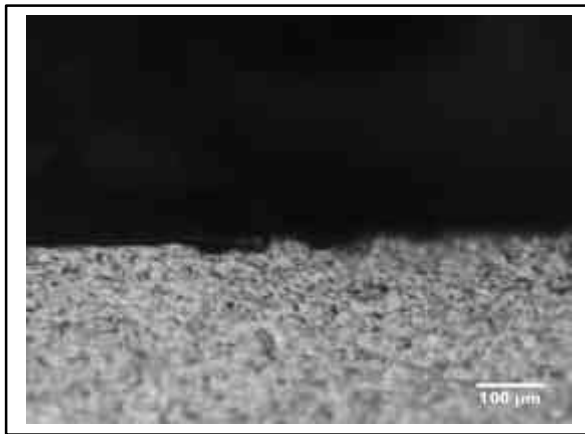
O comando “Save Spatial Calibration”, também usado aqui, salva a calibração espacial corrente. O comando “Spatial Calibration” permite definir uma unidade de medida e correção para ampliação dentro de uma imagem para todas as análises dimensionais. O fator de correção é válido somente para a imagem na qual a calibração é realizada, visto que a ampliação é diferente em cada imagem.

O filtro mediana 3x3 é um operador passa-baixa em que o valor central, relativo a uma máscara 3x3, é substituído pelo valor da mediana relativa a seus oito vizinhos. Esta ação reduz o efeito provocado por ruído aleatório, tipo “sal e pimenta”, mas

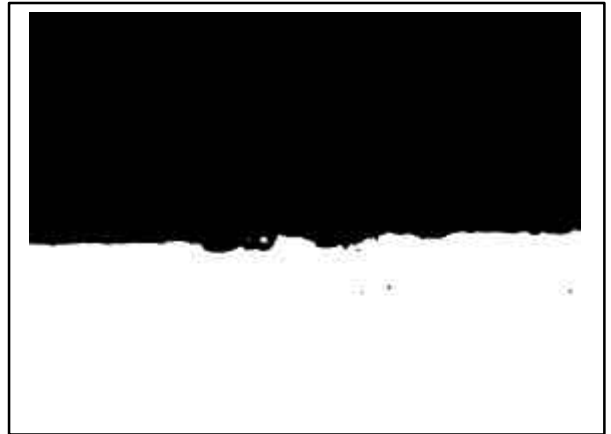
introduz uma atenuação na nitidez de bordas. É vantajoso em relação ao filtro da média 3x3 porque seu efeito não se propaga na mesma extensão.

Após os ensaios de corrosão foi feita uma análise do perfil através da análise de imagens com base na microscopia óptica. As características morfológicas do pite foram determinadas por seccionamento vertical com uma serra de precisão em rotação baixa, seguidas por lixamento e polimento fino. Para assegurar baixa deformação na região do perfil, 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 (cerca de 30 por amostra), usando uma câmera Diagnostic Instruments Spot Insight Qe e um microscópio Nikon Epiphot 200 com um 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.

Após a aquisição das imagens, Figura 2.1a, foi dado um comando “Threshold” para delimitar cada perfil, Figura 2.1b. Para eliminar os vazios que apareciam na imagem foi realizada a função “Fill Holes” do Image Tool, Figura 2.1c. Esta operação foi realizada em duas etapas para que pudesse fechar as regiões pretas e as brancas sem modificar as informações do perfil, Figura 2.1d. Depois disso, em uma cópia de cada imagem, gerada na etapa anterior, os pites foram preenchidos por uma sucessão de erosões binárias usando um elemento estrutural horizontal 3x1 do programa Image Pro Plus. Cada imagem com buracos fechados foi subtraída pela correspondente imagem de pites fechados, para separar as cavidades dos pites, Figura 2.1e. A última etapa do processamento foi uma filtragem de “Watershed” para delimitar os contornos laterais dos pites, Figura 2.1f (CODARO et al, 2001, 2002; RUSS, 1998).



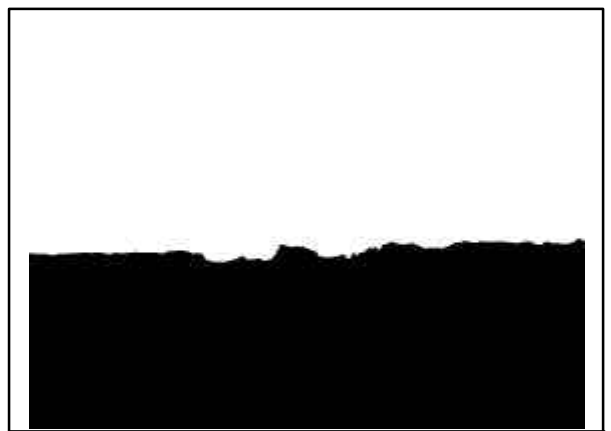
a) - Imagem na escala cinza



b) - Imagem binária da figura após "Threshold" na figura 1a



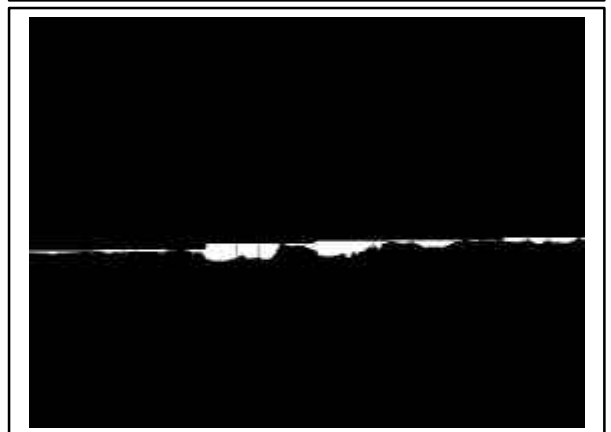
c) Imagem binária da figura antes da realização de "Fill Holes"



d) Imagem da figura após realização de "Fill Holes" na figura c



e) - Separação dos pites após erosão da figura 8d



f) - Pites na figura 8e delimitados por "Watershed"

Figura 2.1 - Seqüência de processamento de imagem para os perfis. (a) Imagem na escala cinza; (b) Imagem binária da figura após "Threshold" em a; (c) Imagem binária da figura antes da realização de "Fill Holes"; (d) Imagem da figura após realização de "Fill Holes" em c; (e) Separação dos pites após erosão em d; (f) Pites em 8e delimitados por "Watershed".

2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O estudo eletroquímico foi iniciado através da análise de medidas de potencial em circuito aberto à temperatura ambiente. Para este propósito utilizou-se uma célula convencional de vidro, Figura 2.2 e um eletrodo de referência de Ag/AgCl , $\text{KCl}_{\text{sat.}}$. Como eletrólito utilizaram-se soluções de NaCl 3,5% (m/m), e esta solução contendo Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 ou Na_2WO_4 0,05 M, todas ajustadas a pH 8,2. A concentração do oxi-ânion foi escolhida de acordo com as utilizadas em banhos de cromatização e em processos de inibição com inibidores inorgânicos de comprovada eficiência (BERRADA; ELBOUJDAINI e GHALI, 1992). O equipamento usado foi um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 283 com um computador acoplado para o controle e processamento dos dados. Antes de cada medida as superfícies das ligas tiveram que ser polidas finamente, livres de riscos quando observadas no microscópio.

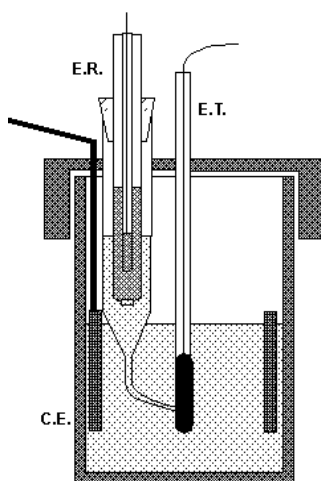


Figura 2.2 - Esquema da montagem da célula eletroquímica.

2.3.1 Eletrodos

Foi utilizado um eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (KCl saturado) para a realização dos experimentos neste trabalho.

Os eletrodos de referência são sistemas eletroquímicos com potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende avaliar o potencial de um eletrodo experimental, pois pode-se medir a diferença de um potencial entre os dois.

De modo a controlar o potencial do eletrodo com precisão e diminuir a resistência entre eletrodos de trabalho e de referência, utilizou-se um capilar de “Luggin”, uma peça de vidro dentro da qual é inserido o eletrodo de referência e cuja ponta, finamente estirada, é colocada próxima ao eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um bastão de grafite.

Na construção dos eletrodos de trabalho foram utilizadas as ligas de alumínio na condição “como recebidas”. Dois tipos de corpos-de-prova foram preparados por usinagem, dependendo da célula eletroquímica utilizada. Na célula convencional, tipo béquer, Figura 2.2, os corpos-de-prova possuíam forma cilíndrica, medindo 2,0 cm de comprimento x 0,6 cm de diâmetro. Após a usinagem do material, estas foram polidas mecanicamente e uma das extremidades da peça foi perfurada e com o auxílio da tinta de prata fixada a um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, foi adaptado para o contato elétrico. O conjunto foi desengraxado com acetona em um banho de ultra-som durante 15 minutos. O cilindro metálico foi centralizado em um tubo de polietileno e preso por uma garra, fixada a um suporte metálico. O espaço entre o metal e o tubo foi preenchido com resina poliéster de polimerização rápida, mantendo o tubo na posição vertical para facilitar a saída das bolhas de ar presentes no interior. Estes eletrodos possuíam área geométrica, na forma de disco plano de aproximadamente $0,7 \text{ cm}^2$, Figura 2.3.



Figura 2.3 - Eletrodo de trabalho utilizado na célula convencional

Os eletrodos utilizados na célula tipo “Flat”, para amostras planas, consistiram de paralelepípedos com dimensões em torno de (1,5 x 1,5 x 0,5) cm, adaptados diretamente à célula, tendo uma área exposta de 1,0 cm².

2.3.2 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se dois tipos distintos de célula: uma convencional (Figura 2.2) e a outra do tipo “Flat”, Figura 2.4, para amostras planas.

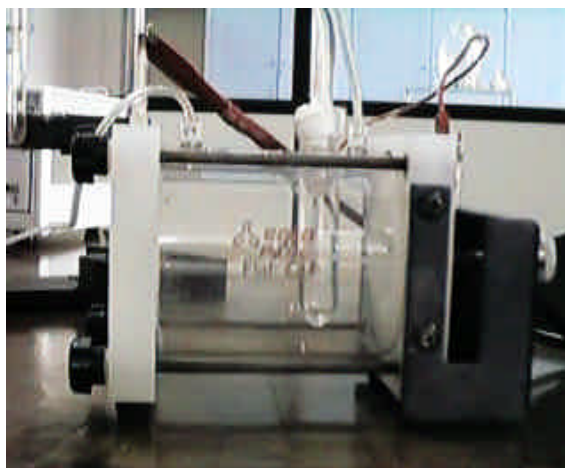


Figura 2.4 – Célula de corrosão EG&G, tipo "FLAT" empregada nos ensaios eletroquímicos.

A célula convencional (Figura 2.2) baseia-se em uma célula eletroquímica de compartimento único, construída de vidro resistente (borossilicato), com capacidade para 250 mL de solução, contendo uma tampa de náilon com orifícios para a adaptação dos eletrodos de trabalho, auxiliar e o de referência em um compartimento separado através de um capilar de Luggin e termômetro.

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

2.3.3 Técnicas eletroquímicas

O comportamento eletroquímico das ligas de alumínio 2024 e 7050 foi estudado em soluções de NaCl 3,5% m/m em temperatura ambiente, com e sem a adição dos oxi-ânions Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 na concentração 0,05 M e pH no valor de 8,2. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram:

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

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

O potencial em circuito aberto da liga metálica/eletrólito é usado para comparar quais grupos de materiais são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio, Figura 2.5 (HOAR; MEARS, 1966). Na Figura 2.5, a curva (a) esquematiza o potencial vs. tempo para uma liga metálica, mostrando ruptura de filme e corrosão generalizada, logo que a liga é exposta em meio agressivo. A curva (b) mostra o comportamento de uma liga que após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite. A curva (c) mostra o comportamento de uma liga, na qual depois de filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto. Dentre as curvas mostradas, as ligas que se comportam conforme a curva (c) constituem materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos.

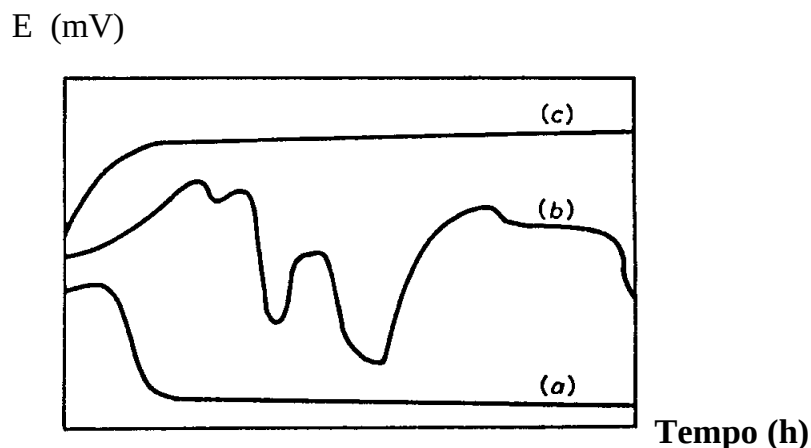


Figura 2.5 – Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com o tempo (HOAR; MEARS, 1966).

2.3.5 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP)

Em sistemas aerados e desaerados a corrosão eletroquímica de um determinado material em um certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambas as formas. Por meio destas curvas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. A Figura 2.6 representa três situações distintas de corrosão (BABOIAN, 1976). Ligas passiváveis, onde o produto de corrosão reage com a superfície metálica do eletrodo de trabalho, ficando totalmente aderido a esta superfície (passa a fazer parte deste eletrodo), esse material se interpõe entre a superfície metálica e o meio, assim a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação. Ligas “pseudo-passiváveis”, onde parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, assim a velocidade de corrosão é maior que no caso de ligas passiváveis. Ligas não-passiváveis, o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio, como conseqüência a velocidade de corrosão é maior que no caso das ligas “pseudo-passiváveis”

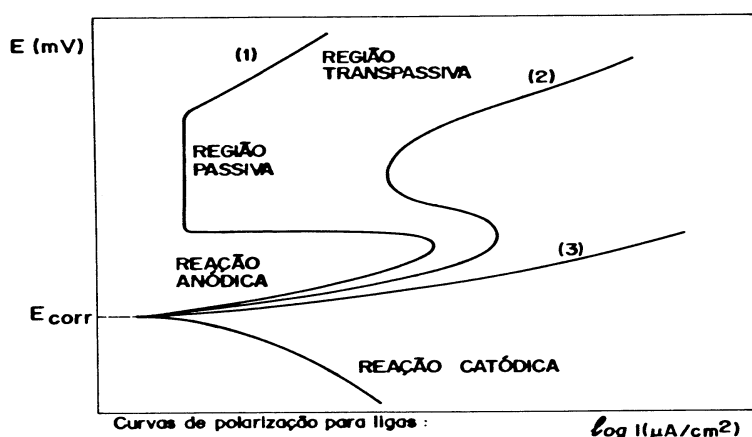


Figura 2.6 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis, (BABOIAN, 1976).

2.3.6 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) ou voltametria de varredura linear de potenciais (VVLV) constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo, a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. Na voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial (E_i) e varre-se o potencial até um potencial final (E_f) mais anódico que E_i e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. Para o estudo das reações de redução, faz-se o contrário. A varredura na voltametria pode ser iniciada próxima ao potencial em circuito aberto onde geralmente não se observa processo faradaico até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por

modelos cinéticos (MARINO, 1997). A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudados. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como a adsorção (SILVA, 2001). A Figura 2.7 mostra de forma genérica a perturbação de potencial/tempo aplicada (a) e resposta de corrente (b) sob a forma I versus E . Os parâmetros como corrente de pico anódico, $I_{p,a}$, e catódico $I_{p,c}$ e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente, $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$, obtidos a partir dos perfis voltamétricos, são importantes na caracterização do sistema.

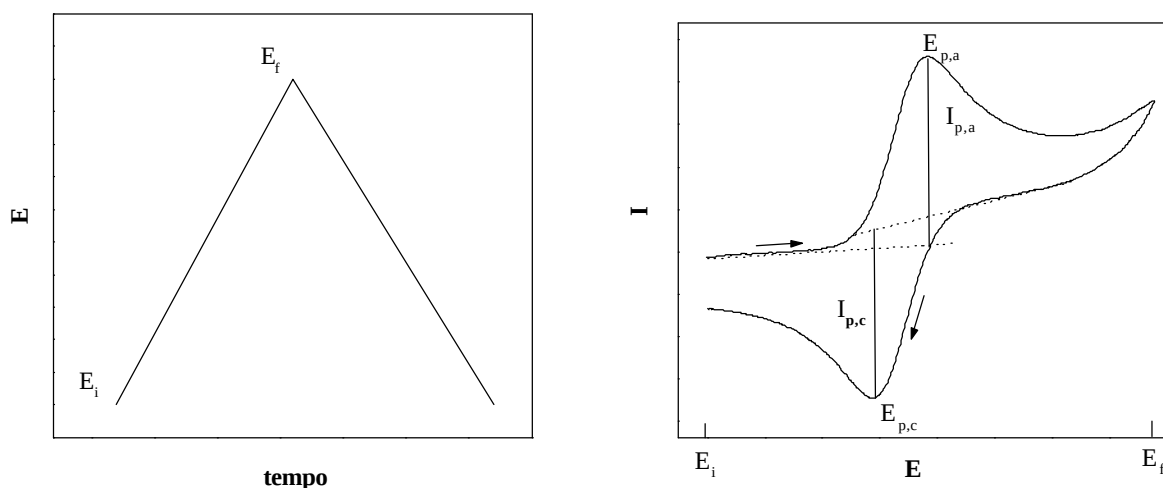


Figura 2.7 – (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.

2.4 EQUIPAMENTOS

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

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

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

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

Balança analítica Sartorius, modelo Werke GMBH com precisão de 0,1 mg, para pesagem das amostras antes e após cada ensaio de imersão.

A caracterização mecânica da superfície das ligas foi feita através de um durômetro BRIRO VA (FEG/UNESP), para medidas de dureza Rockwell B, utilizando um penetrador de esfera de aço temperado com um diâmetro de 1/16" e a carga aplicada é de 100 kgf.

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

Microscópio Nikon Epiphot 200 e câmera Diagnostic Instruments Spot Insight QE, para a Microscopia Óptica.

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

Potenciostato EG&G PAR 283 (FEG/UNESP), Figura 2.8, utilizado na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas e voltametria cíclica.



Figura 2.8 - Equipamento Potenciostato / Galvanostato - EG&G PAR - Modelo 283.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS

3.1.1 Ensaio de imersão

As amostras foram lixadas em lixa de granulação de 80, 220, 400, 600 e 1200 mesh e desengraxadas com acetona em um banho ultra-sônico durante cinco minutos, em seguida, mergulhadas em uma solução alcalina, TURCO 4215-NC-LT, a 60°C durante 15 minutos, então 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 pesadas foram suspensas por um fio de náilon, tendo em sua extremidade não imersa uma etiqueta de identificação. Foram imersas em solução de NaCl 3,5% (m/m) com e sem os oxi-ânions do grupo VIB com o objetivo de avaliar a corrosão num período de oito meses de imersão. O pH inicial, medido para as soluções de NaCl 3,5% , foi de 8,2 e no final do período de imersão houve uma pequena variação para menos, na solução contendo Na_2CrO_4 e para mais nas demais soluções.

3.1.1.1 Microscopia óptica (MO)

Através da microscopia óptica foi possível observar o aspecto das superfícies corroídas das ligas de alumínio 2024 e 7050, onde as regiões mais representativas da superfície de cada liga foram obtidas através de um microscópio óptico com um aumento de 80X.

Após oito meses de imersão em solução de cloreto de sódio 3,5% m/m com aeração natural e temperatura ambiente, as Figuras 3.1 a 3.8 mostram parte da superfície corroída das ligas Al 2024 e Al 7050, respectivamente.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram Al 2024 e Al 7050, respectivamente, em meio de cloreto, apresentando depósitos de coloração branca espalhados por toda a extensão da

liga. O substrato mostra-se bastante deteriorado devido ao ataque do Cl^- . Ambas as ligas, 2024 e 7050, mostram aspectos semelhantes. Em alguns casos, principalmente sobre a liga 2024, são observadas regiões com coloração avermelhada, devido à formação de óxido cuproso (DUTRA, 2002). Nas Figuras 3.3 e 3.4, quando é adicionado cromato à solução de cloreto, não se observa a formação de depósitos para nenhuma das ligas.

Nas Figuras 3.5 e 3.6, Al 2024 e Al 7050 em meio de molibdato, determinou-se a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$, enquanto nas Figuras 3.7 e 3.8, que apresenta as ligas em meio de tungstato, há a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$ bem como de WO_3 (seção 3.1.1.4).

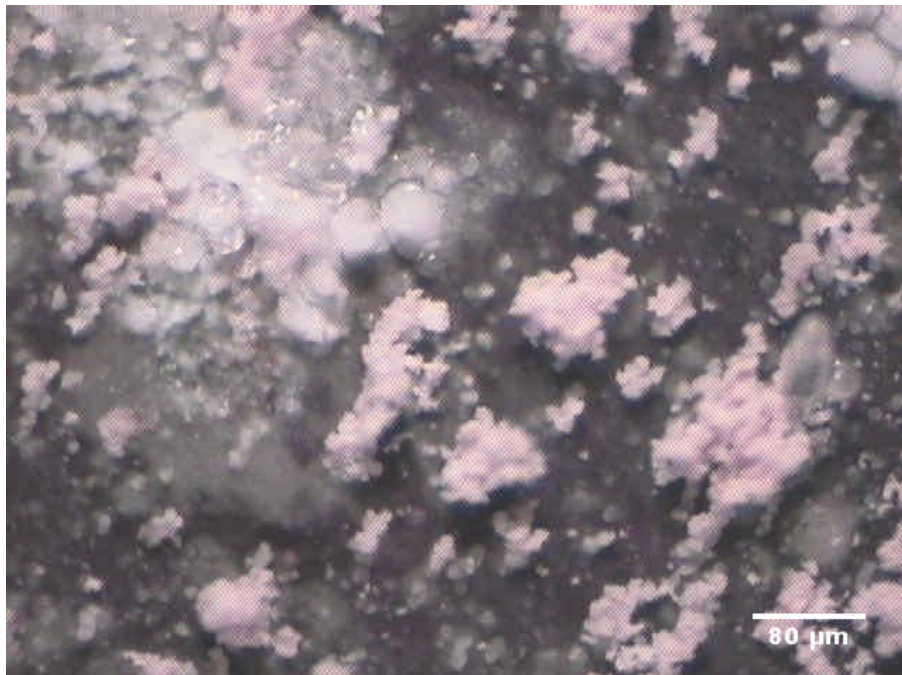


Figura 3.1 – Micrografia ótica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5%

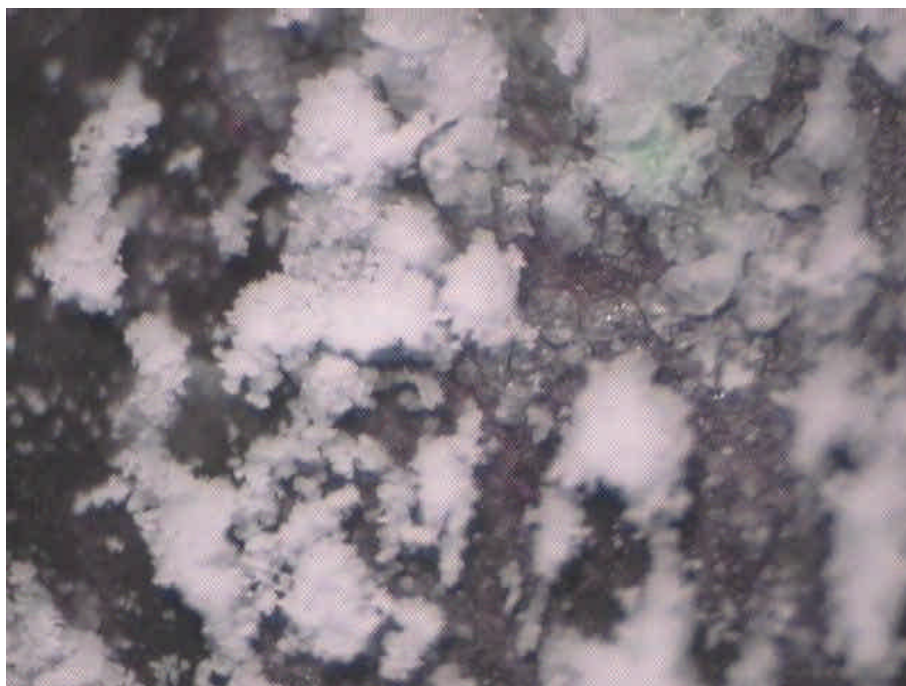


Figura 3.2 – Micrografia ótica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5%



Figura 3.3 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de CrO_4^{2-} 0,05 M

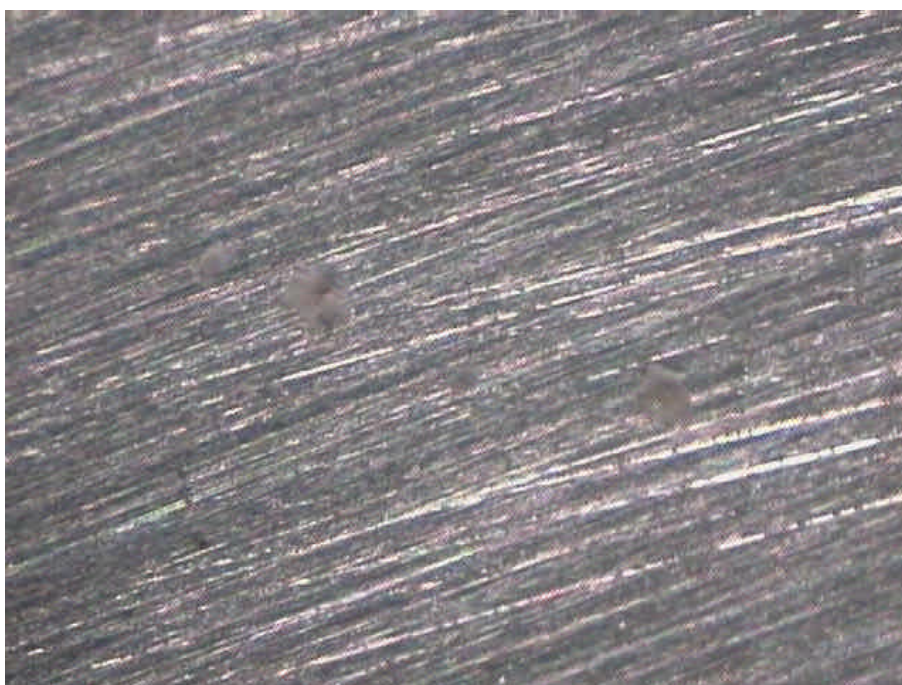


Figura 3.4 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de CrO_4^{2-} 0,05 M

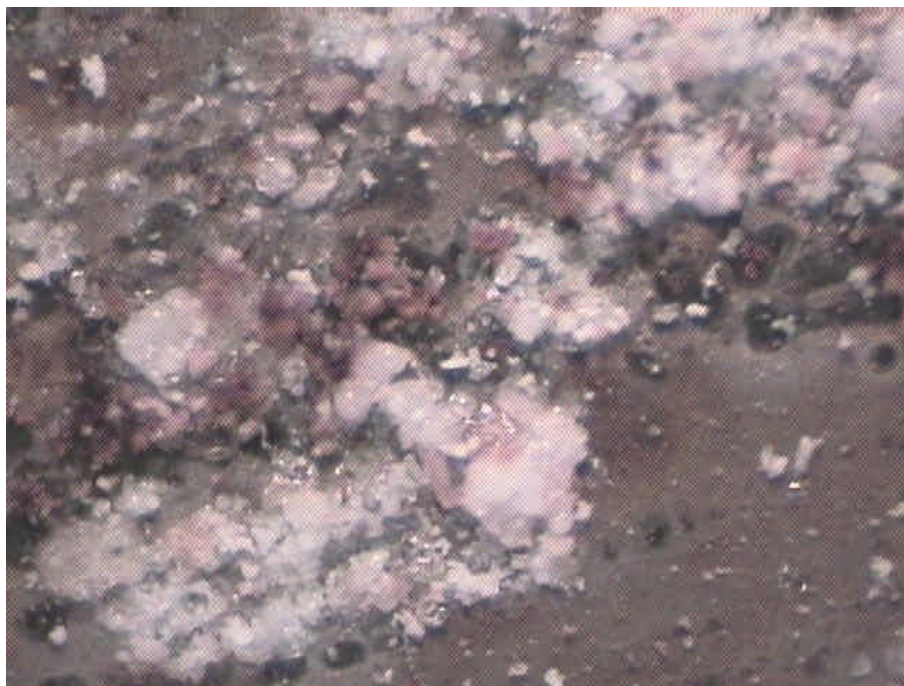


Figura 3.5 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de MoO_4^{2-} 0,05 M



Figura 3.6 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de MoO_4^{2-} 0,05 M

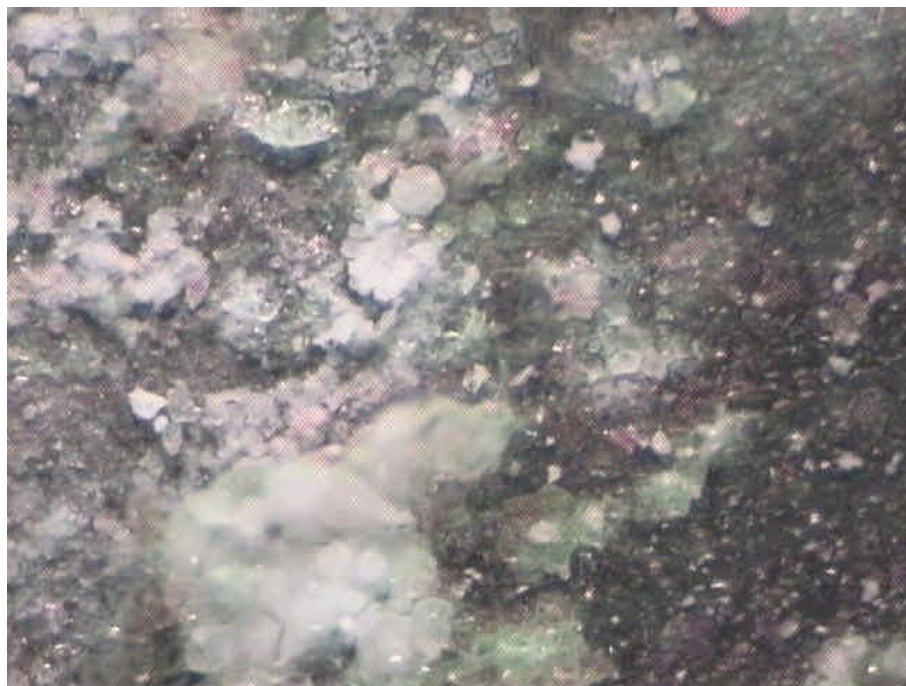


Figura 3.7 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 2024 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de WO_4^{2-} 0,05 M



Figura 3.8 – Micrografia óptica da superfície da liga Al 7050 após a imersão em NaCl 3,5% na presença de WO_4^{2-} 0,05 M

3.1.1.2 Ensaio de dureza

Após as amostras terem sido submetidas aos ensaios de imersão, o ensaio de dureza (Standard test methods for Rockwell hardness and Rockwell superficial hardness of metallic materials – ASTM E18-97 A) constituiu um bom critério para avaliar a deterioração superficial das ligas em estudo.

As medidas de dureza Rockwell B foram realizadas em várias regiões das superfícies das ligas de alumínio 2024 e 7050 após oito meses de imersão e os resultados são mostrados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Dureza Rockwell B nas ligas de alumínio após oito meses de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m) e na presença dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} , foram feitas sete determinações em cada amostra.

<i>Liga/meio</i>	Dureza (HR_B)	Dureza (HR_B)	Perda de Dureza
	Antes da imersão	Após a imersão	(%)
2024 em Cl^-	72±3	62±4	14
7050 em Cl^-	84±3	70±4	17
2024 em $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$	72±6	66±7	8
7050 em $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$	84±4	79±5	6
2024 em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$	72±5	61±6	15
7050 em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$	84±5	78±6	7
2024 em $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$	72±3	64±4	11
7050 em $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$	84±5	72±6	14

Observando a Tabela 3.1 podemos perceber que houve perda de dureza tanto na liga 2024 quanto na 7050 em todos os meios; sendo que a maior diminuição é vista para a liga 7050 em meio de cloreto (17%) e a menor, também para a 7050, em meio de cromato (6%). A diferença de perda de dureza entre as ligas 2024 e 7050, no mesmo meio, se mostra aproximadamente constante, num valor de três para cloreto e

tungstato e de dois para cromato; no entanto em meio de molibdato essa diferença é bem maior, oito.

3.1.1.3 - Perda de Massa

Os valores de perda de massa das ligas após períodos prolongados de imersão em soluções aeradas naturalmente são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Perda de massa após oito meses de imersão, segundo ASTM G31 (% cm^{-2})

Liga \ Meio	Cl^- 3,5%(m/m)	$\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ 0,05M	$\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ 0,05M	$\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ 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

Na Tabela 3.2 percebemos que a perda de massa em meio de cromato, após oito meses de imersão, é quase zero, 0,01% e 0,1% para as ligas 7050 e 2024, respectivamente. A maior porcentagem de perda de massa é observada na liga 7050 em meio de tungstato, 2,4%.

Em comparação com a perda de massa em meio de cloreto, para a liga 2024 observamos diminuição em cromato e aumento em molibdato e em tungstato. Para a liga 7050 há diminuição tanto em cromato como em molibdato, sendo que só em tungstato percebemos porcentagem maior.

Para uma melhor visualização dos valores de perda de massa desses sistemas, os valores da tabela são mostrados em forma de gráfico, Figura 3.9. Nota-se que em meio de cromato a perda de massa é praticamente nula, tanto para a liga 2024 quanto

para a 7050, enquanto que em tungstato a perda de massa para a liga 7050 é cerca de 2,5 vezes a observada para a liga 2024.

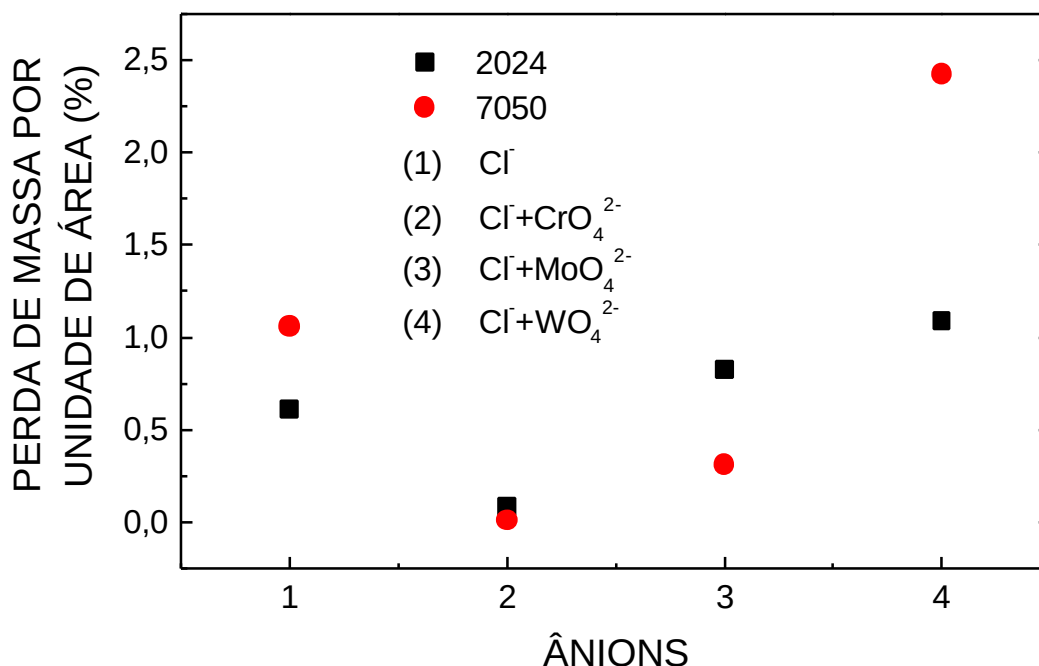


Figura 3.9 - Perda de massa das ligas após oito meses de imersão nos diferentes eletrólitos

3.1.1.4 Difração de raios-X

As ligas de alumínio 2024 e 7050 foram imersas durante um período de oito meses, tanto em solução de NaCl 3,5% como em solução de NaCl 3,5% na presença de cromato, molibdato e tungstato de sódio 0,05 M. Alguns dos produtos formados após o teste de corrosão por imersão foram identificados pela análise de difração de raios-X com o auxílio das fichas do banco de dados JCPDS (ver anexo). Os espectros de raios-X, realizados nos precipitados das ligas Al 2024 e Al 7050, nos mostram que em Cl^- , $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ houve a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, isso pode ser visto nas Figuras 3.10, 3.11, 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17. Quando imersas em solução de $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ tanto em 2024 quanto em 7050 detectou-se a formação de WO_3 , Figuras 3.16 e 3.17.

Os ensaios de imersão realizados com as ligas em $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ não apresentaram precipitado, portanto as análises de raio-X foram realizadas na própria peça. Os difratogramas revelaram somente a presença de Al, Figuras 3.12 e 3.13.

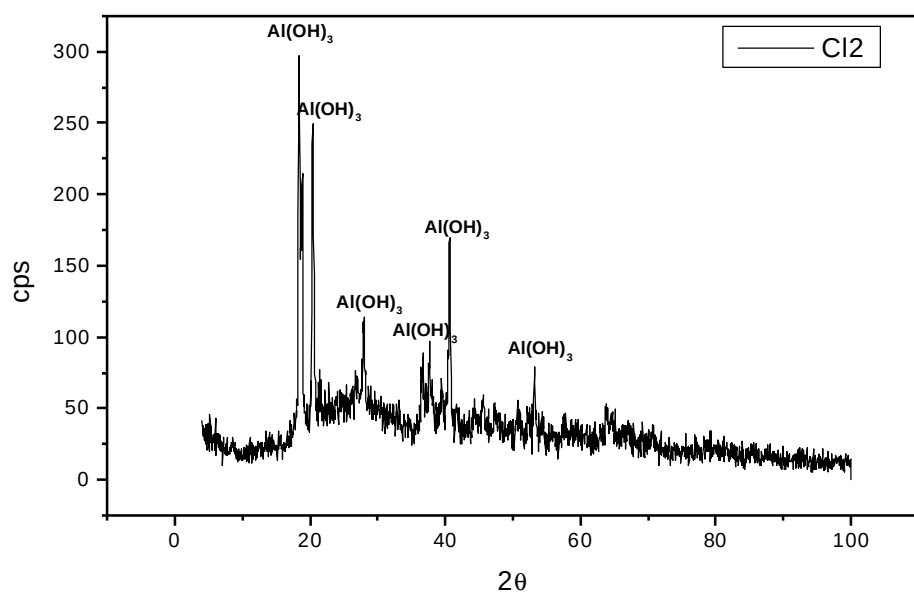


Figura 3.10 – Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 2024 em presença de solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

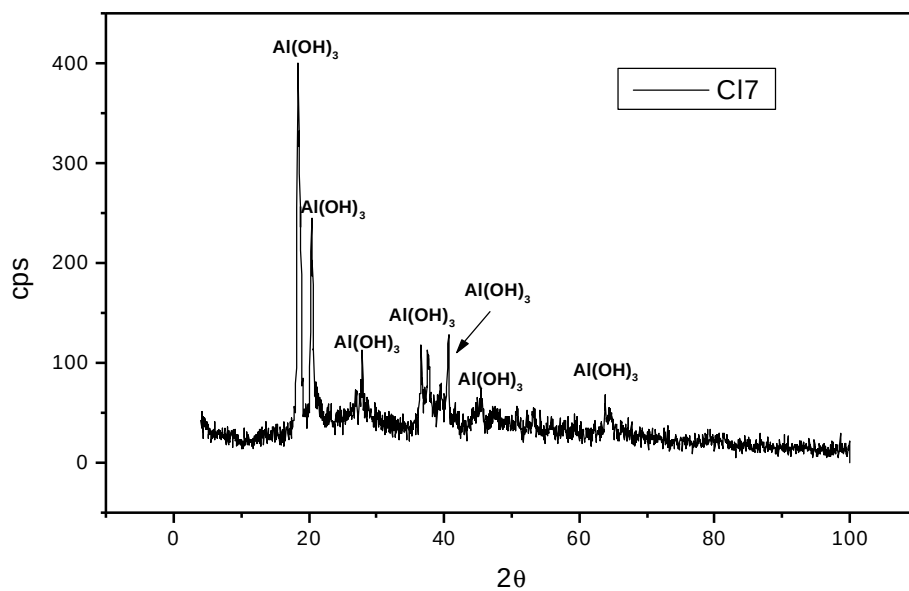


Figura 3.11 – Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 7050 em presença de solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

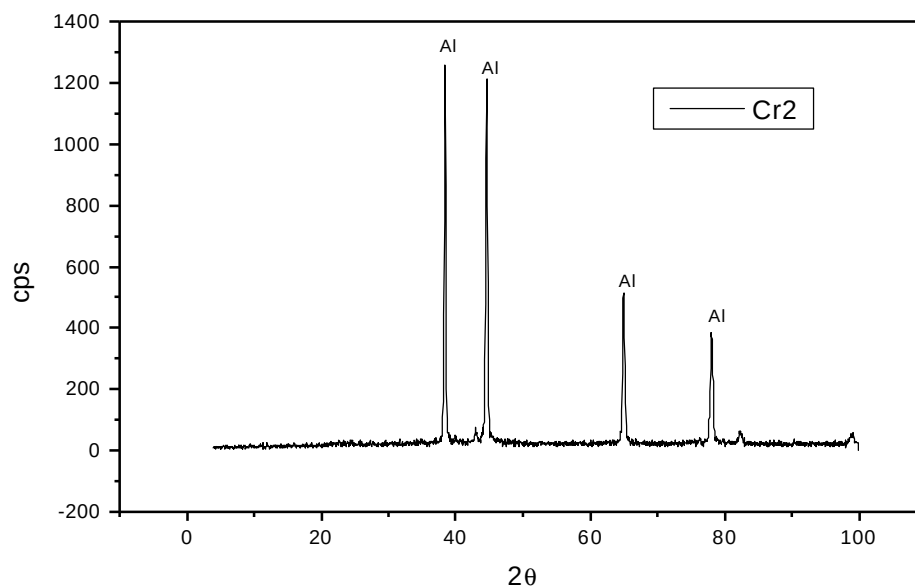


Figura 3.12 - Difratoograma de raios-X da liga Al 2024 em presença de CrO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

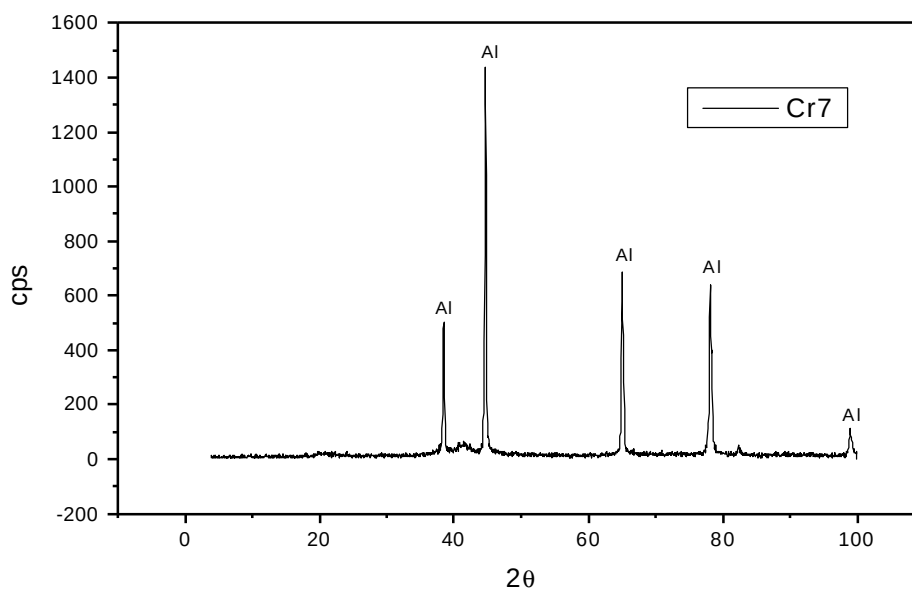


Figura 3.13 – Difratoograma de raios-X da liga 7050 em presença de CrO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

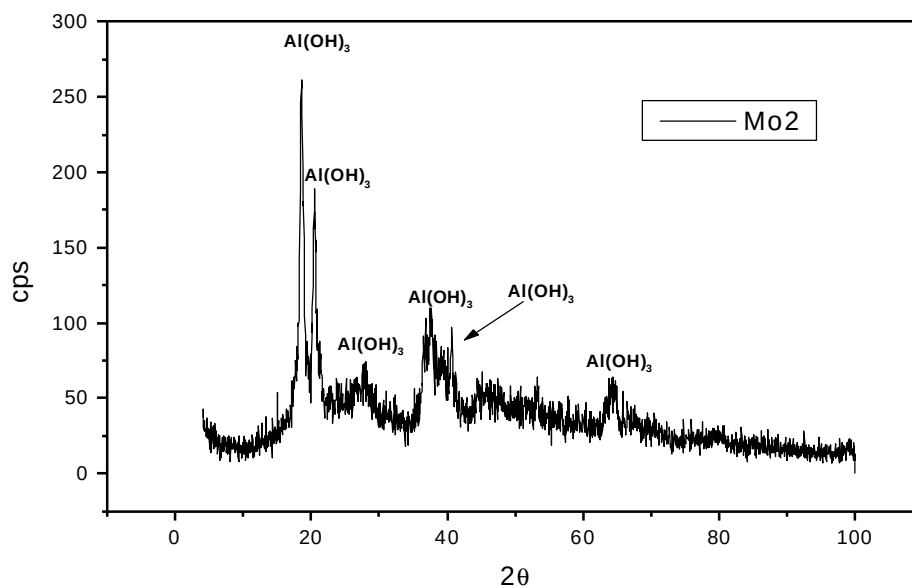


Figura 3.14 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 2024 formados em presença de MoO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

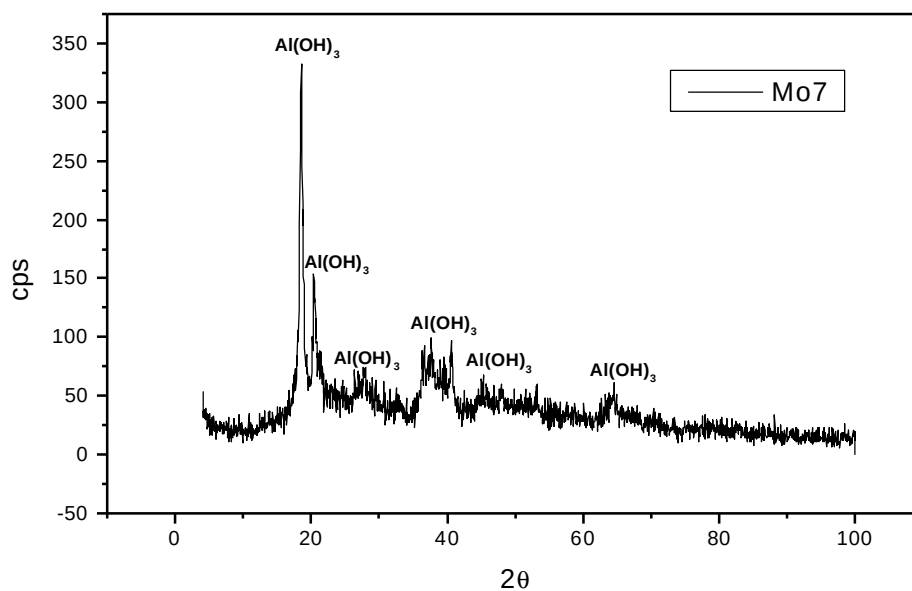


Figura 3.15 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 7050 formados em presença de MoO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

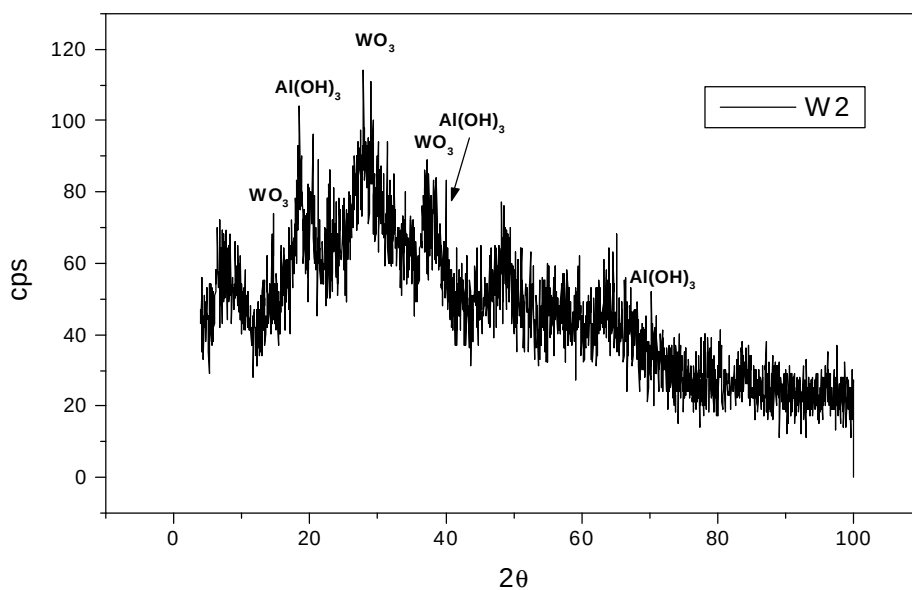


Figura 3.16 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 2024 formados em presença de WO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

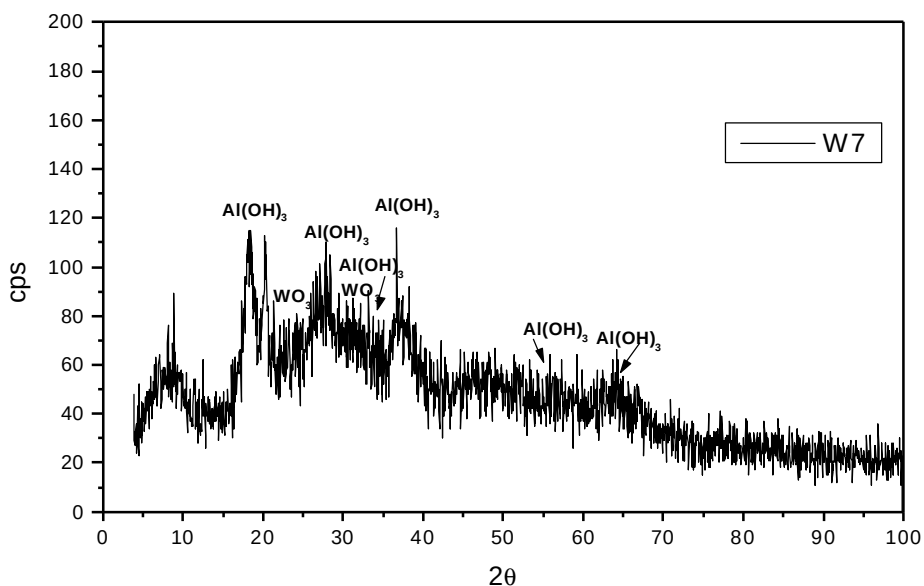


Figura 3.17 – Difratoograma de raios-X dos produtos de corrosão da liga Al 7050 formados em presença de WO_4^{2-} 0,05 M na solução de cloreto 3,5% (ver original em anexos).

3.2 ANÁLISE E PROCESSAMENTO DE IMAGENS DAS SUPERFÍCIES CORROÍDAS

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 de alumínio 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 finamente até acabamento espelhado, livres de riscos quando observadas no microscópio com aumento de 400x.

As curvas nas Figuras 3.18 e 3.19 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.

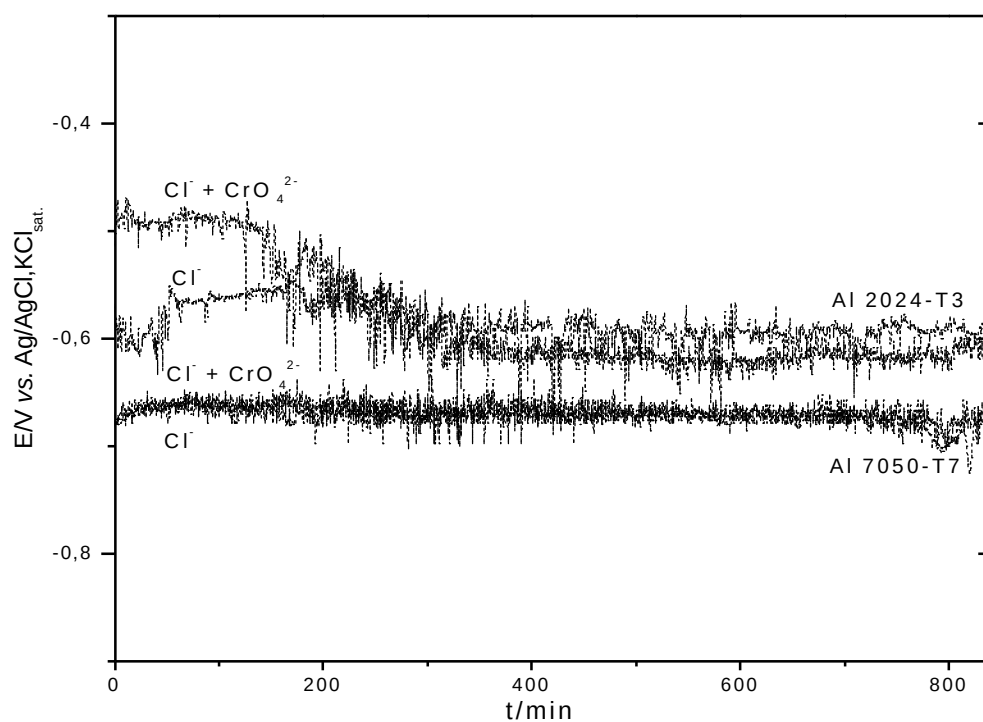


Figura 3.18 - Efeito dos oxi-ânions nas medidas de potencial em circuito aberto.

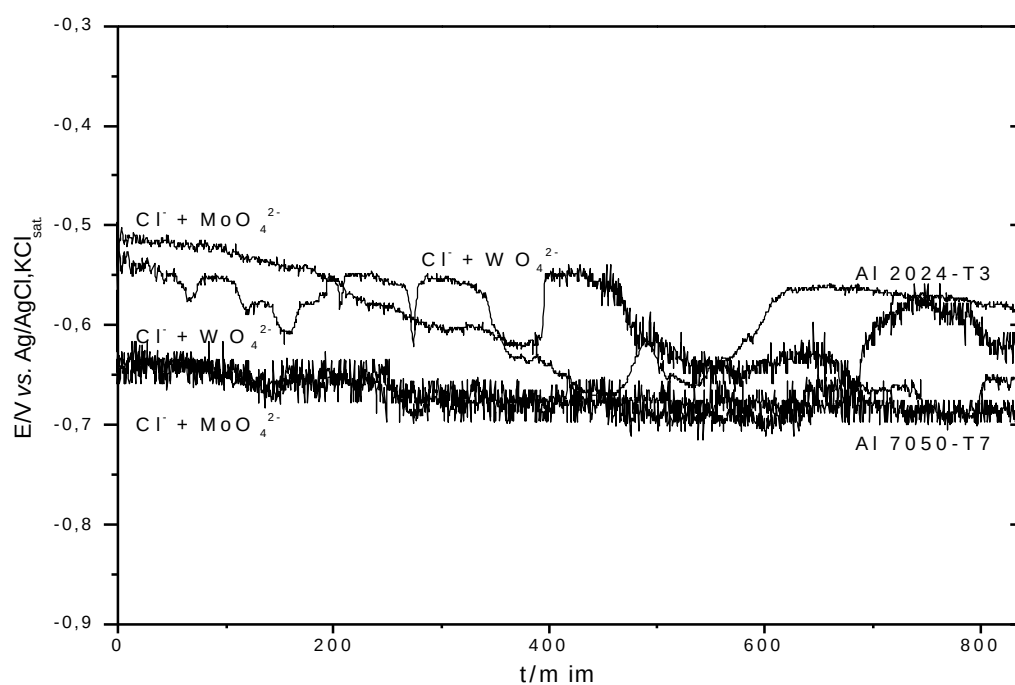


Figura 3.19 - Efeito dos oxi-ânions nas medidas de potencial em circuito aberto.

As análises das superfícies foram realizadas, após as medidas de potencial em circuito aberto, através de microscopia óptica e processamento digital de imagens. O programa Image-Pro foi adaptado para o estudo dimensional das superfícies corroídas.

A Tabela 3.3 resume os parâmetros estatísticos das superfícies de cada liga após 14 h de imersão nos diferentes eletrólitos.

Tabela 3.3 - 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 de cada liga conduzem às seguintes conclusões: i) a presença de cromato afeta de forma similar ambas as ligas, aumenta a resistência à corrosão localizada. No entanto, a superfície da liga 2024 apresentou maior quantidade de pites menores; ii) na presença de molibdato ou tungstato, a liga 7050 apresentou pites menores com uma distribuição estreita de tamanhos. A fração de área corroída nesta liga foi aproximadamente 50% menor que a calculada para a liga 2024.

A Tabela 3.4 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 3.4 - Parâmetros relativos das superfícies corroídas

	2024			7050		
	$\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ / Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ / Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ / Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ / Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ / Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ / 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 através da 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 . Com esse propósito, as análises dimensionais foram realizadas através do estudo morfológico e dimensional dos perfis das superfícies corroídas.

Como exemplo ilustrativo, foram capturadas imagens da superfície das amostras da liga 2024, após as medidas de potencial em circuito aberto de 14 horas de imersão e, com o programa Image-Pro, foi feito um estudo morfológico das superfícies corroídas, isso pode ser visto nas Figuras 3.20 a 3.23. Diferentes cores são atribuídas a pites de diferentes tamanhos.

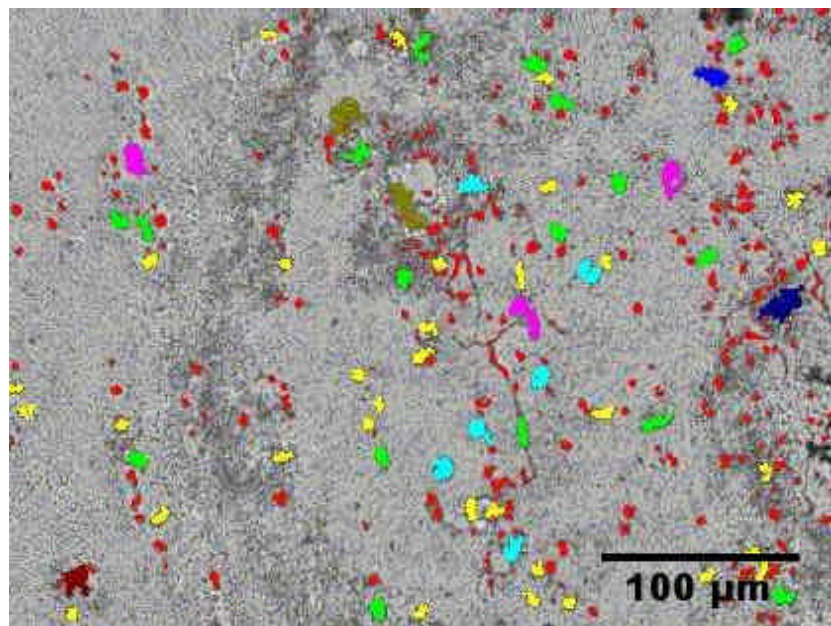


Figura 3.20 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5 %.
Observa-se depósitos e pites de diferentes geometrias e tamanhos.



Figura 3.21 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5% + CrO_4^{2-} 0,05 M. Observa-se um número reduzido de depósitos e pites, mostrando que a liga foi pouco atacada.

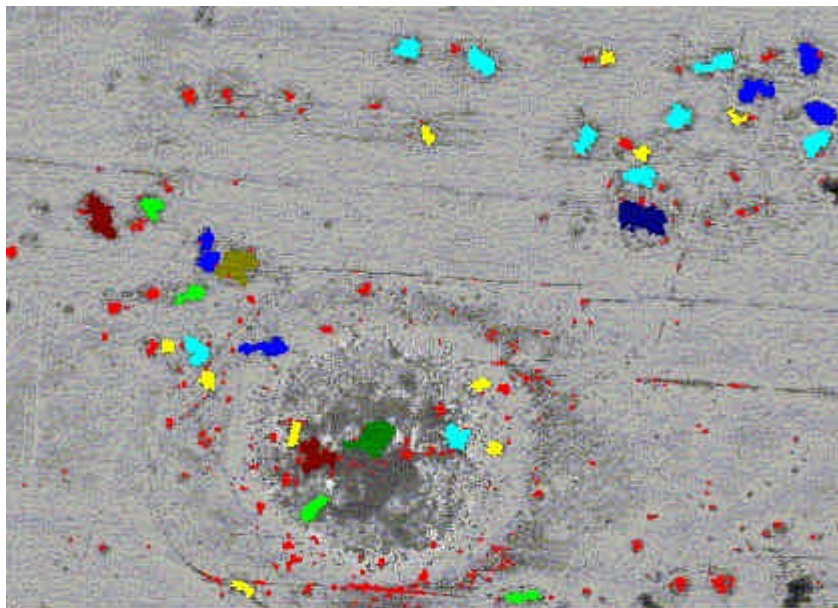


Figura 3.22 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5% + MoO_4^{2-} 0,05 M. Observa-se poucos depósitos e pites de tamanhos heterogêneos.

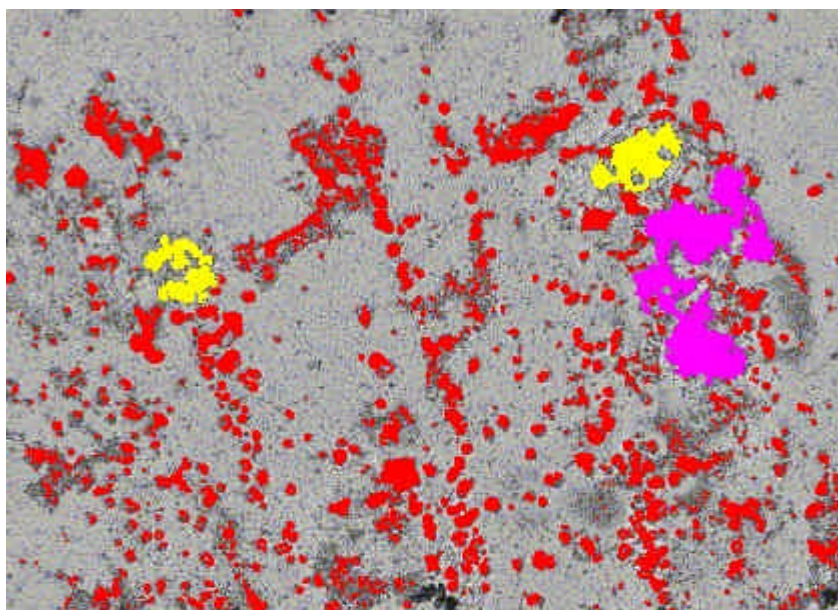


Figura 3.23 - Liga Al 2024 após imersão por 14 horas em NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M. Observa-se que a liga foi muito atacada, havendo um aumento no número de depósitos e pites.

As Figuras 3.24 a 3.31 apresentam os resultados da análise transversal da superfície das ligas 2024 e 7050 após a imersão em Cl^- , $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$, sendo que a e b correspondem aos diagramas de classificação geométrica dos pites, onde a retangularidade é a razão entre a área do objeto (pite) e a área do retângulo mínimo em que ele se inscreve e as regiões de transição A e B correspondem aos pites de geometria intermediária (COSTA; CESAR JÚNIOR, 2000).

Em seguida é mostrada a Tabela 3.5 com a classificação e distribuição das porcentagens dos pites vistos nessas Figuras. Enquanto que as Figuras dão uma idéia visual do tipo e da quantidade de pites que ocorrem em cada amostra, a Tabela nos fornece a quantidade numérica dos mesmos. Como os ensaios foram feitos em duplicata para cada liga, a Tabela 3.5 mostra o valor encontrado em cada amostra e ainda dá um valor médio, para um melhor entendimento do que está acontecendo.

É mostrada também nessa Tabela, além dos tipos de pites (irregulares, cônicos, hemisféricos e cilíndricos), duas regiões de transição, A e B, respectivamente. Na região de transição A, que está entre pites cônicos e pites hemisféricos, os pites não são mais cônicos mas também não são hemisféricos ainda, estão passando de cônicos para hemisféricos. O mesmo acontece com a região de transição B, na qual os pites estão entre hemisféricos e cilíndricos.

Os pites esféricos, embora alguns apareçam nas Figuras 3.24 a 3.31, não são mostrados na Tabela 3.5

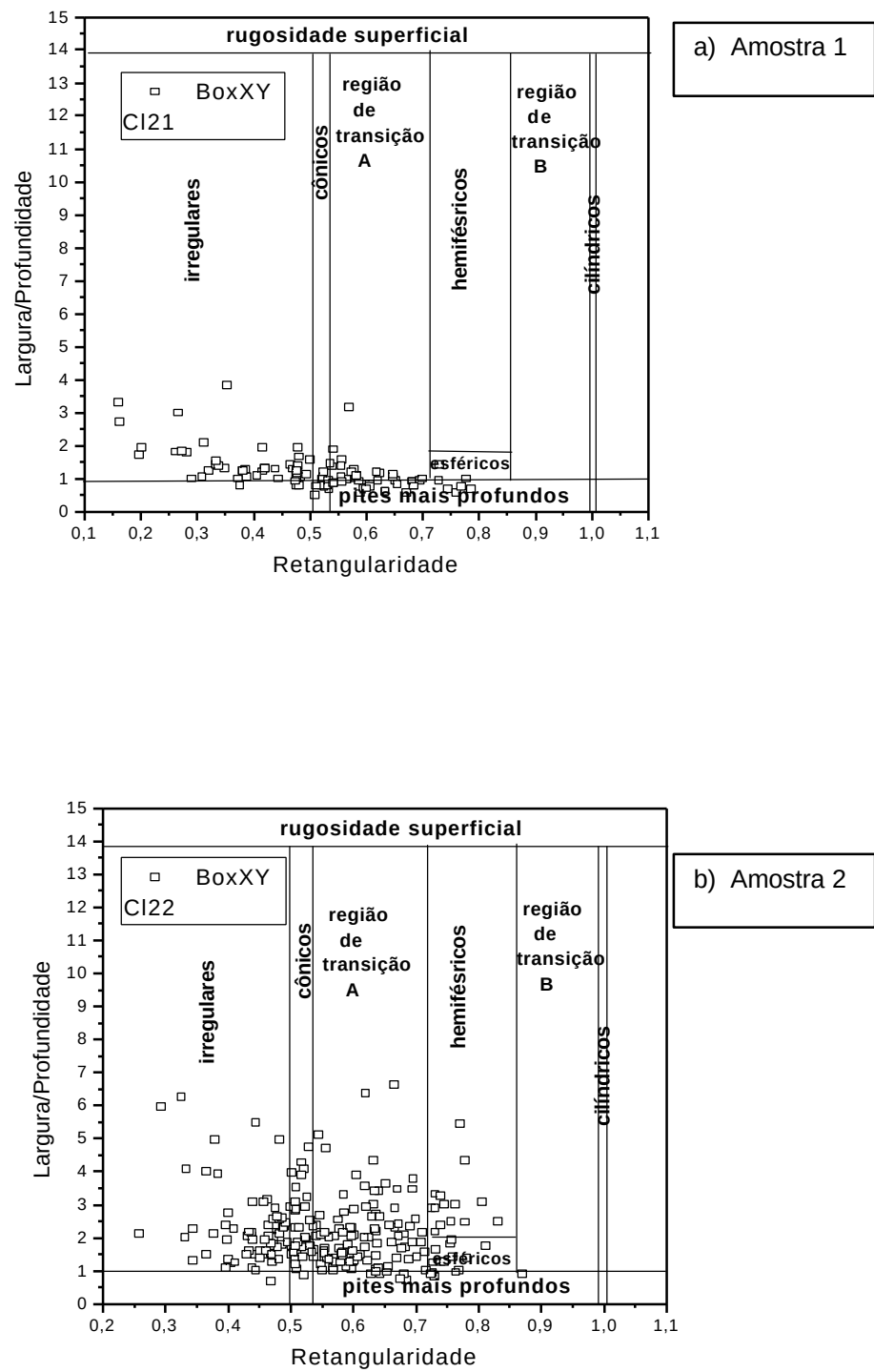


Figura 3.24 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por CI nas amostras 1 e 2.

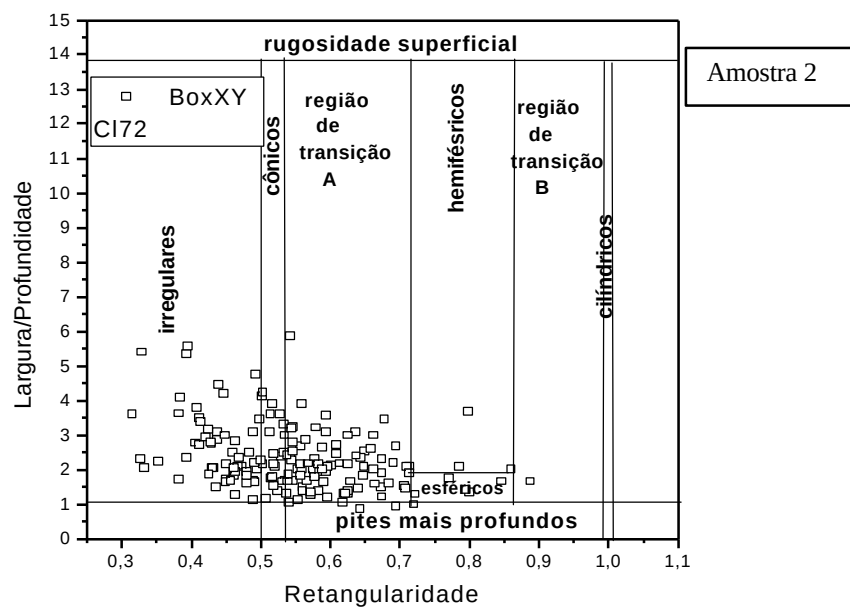
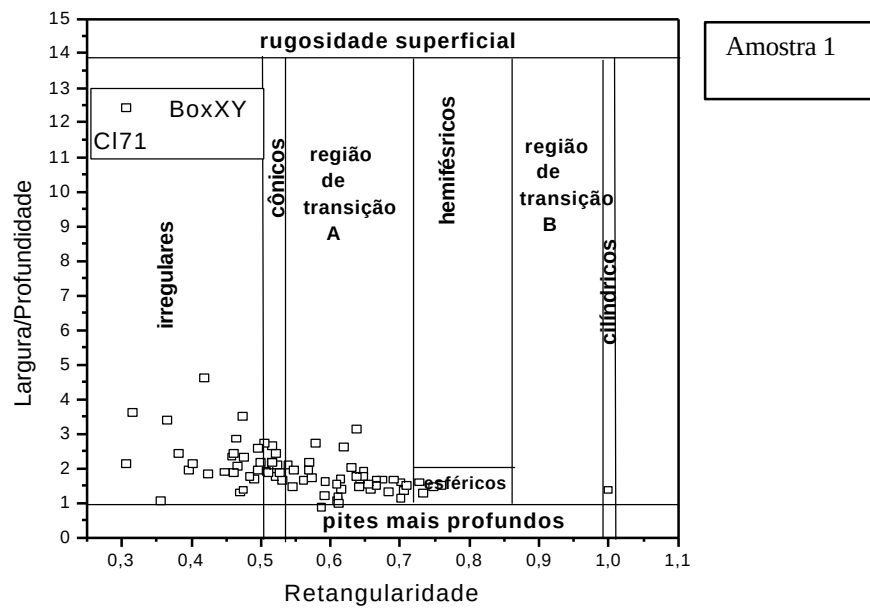


Figura 3.25 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por CI nas amostras 1 e 2.

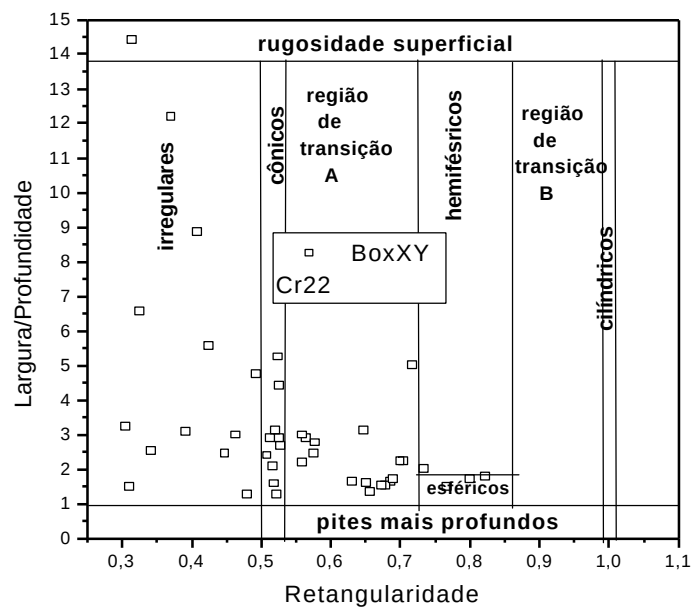
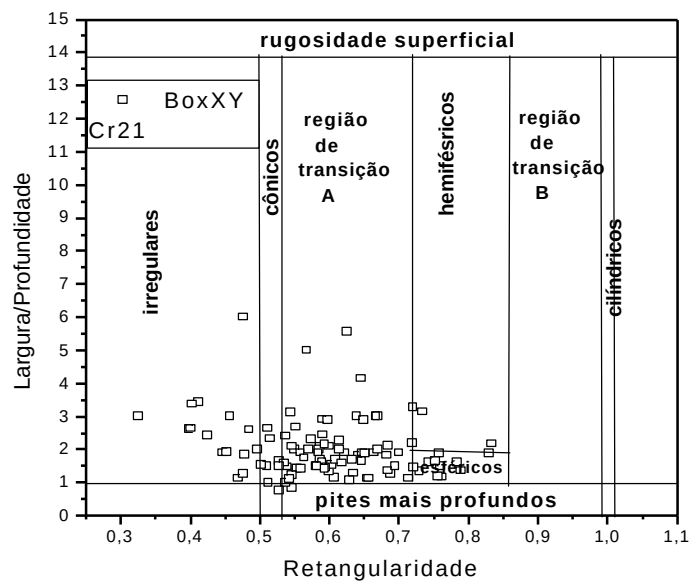


Figura 3.26 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.

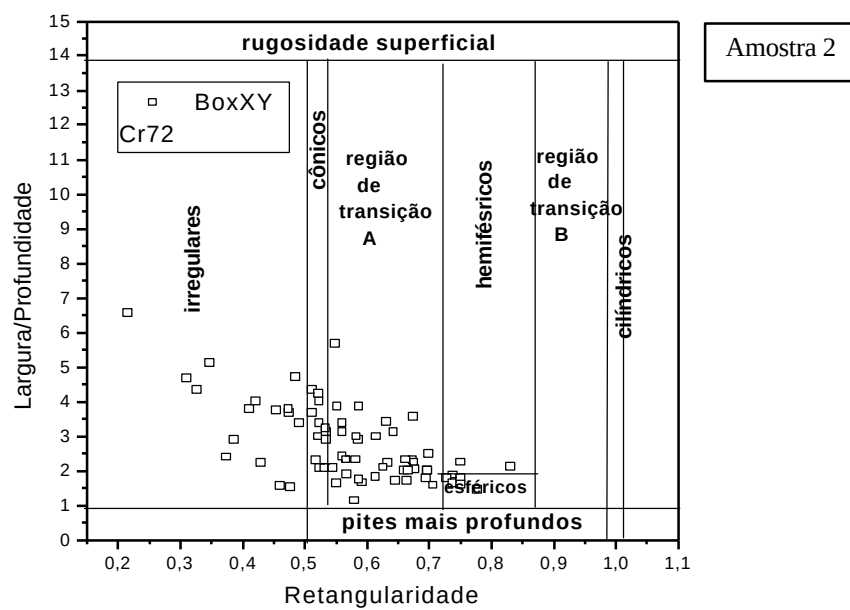
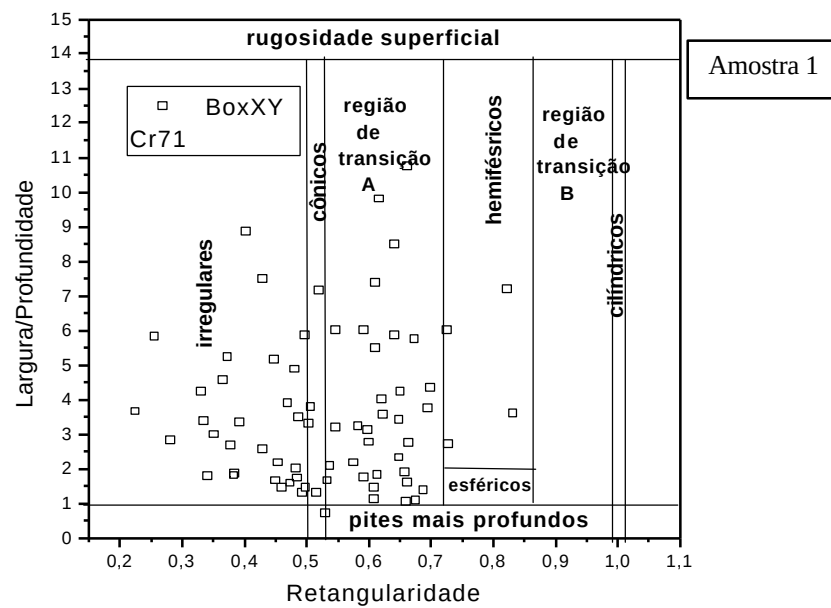
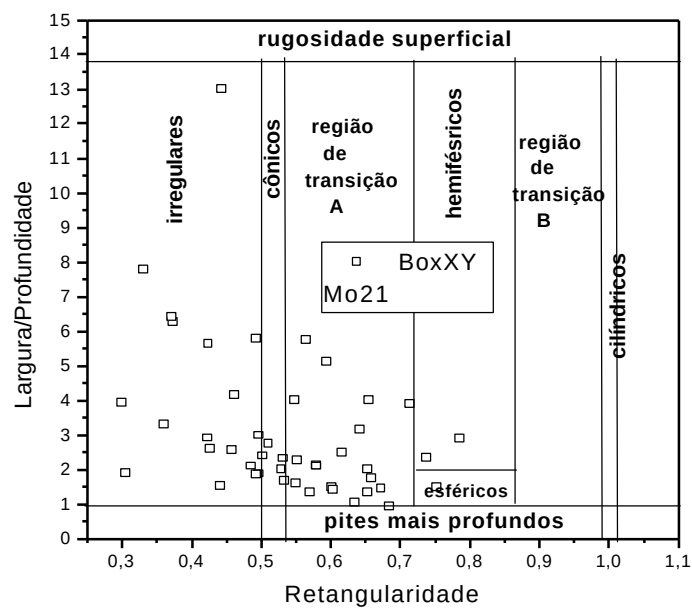
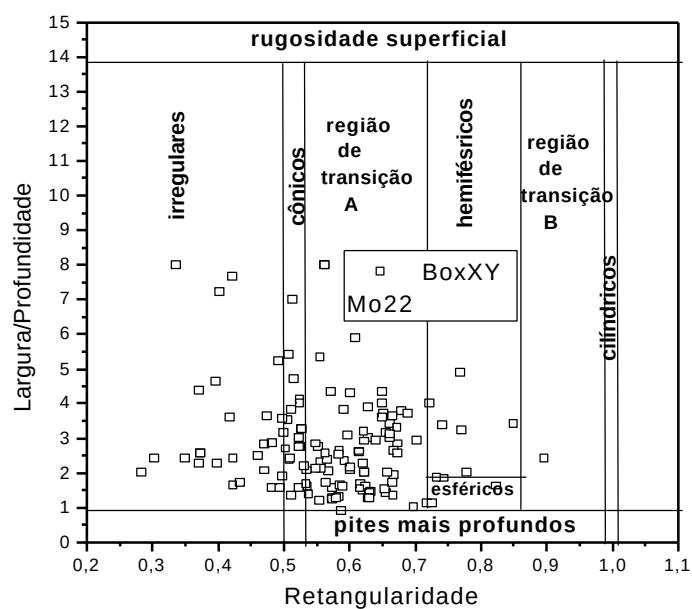


Figura 3.27 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.

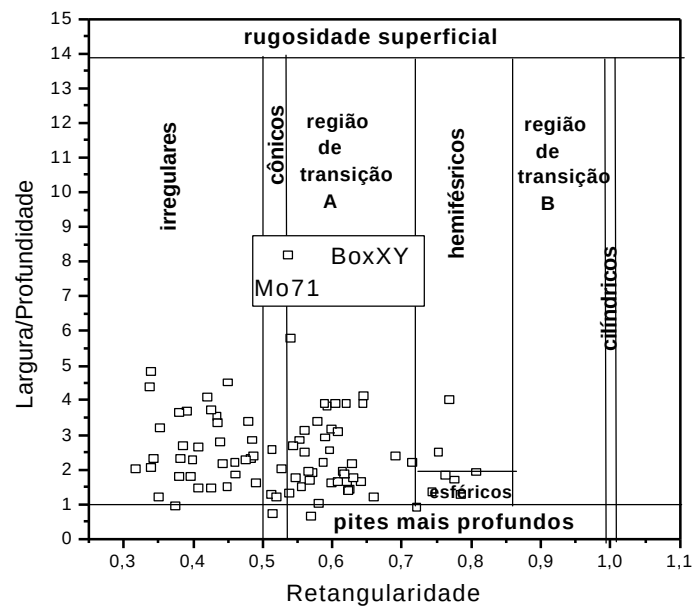


Amostra 1

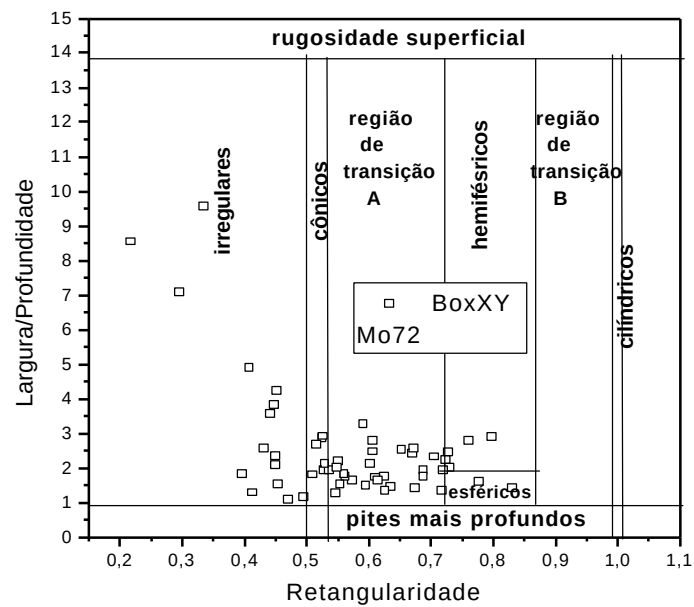


Amostra 2

Figura 3.28 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.



Amostra 1



Amostra 2

Figura 3.29 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.

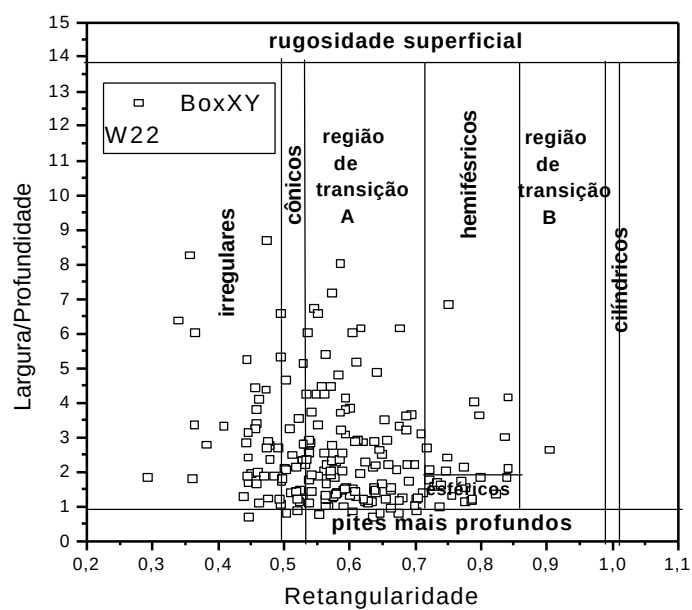
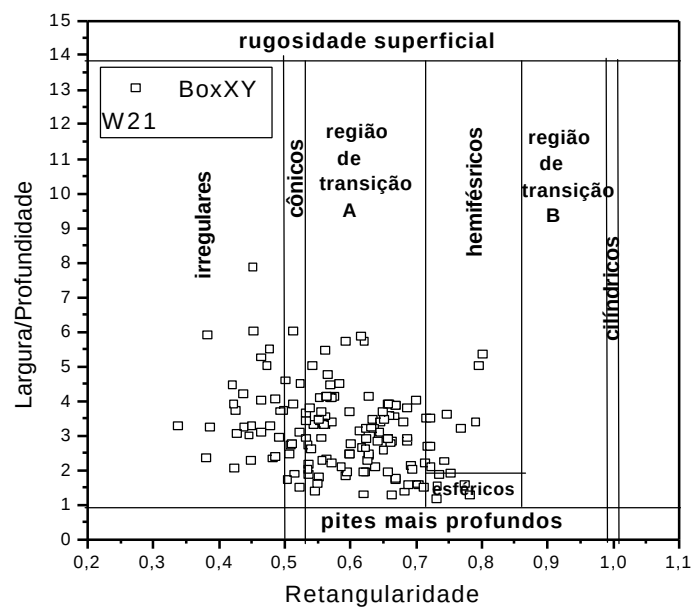


Figura 3.30 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.

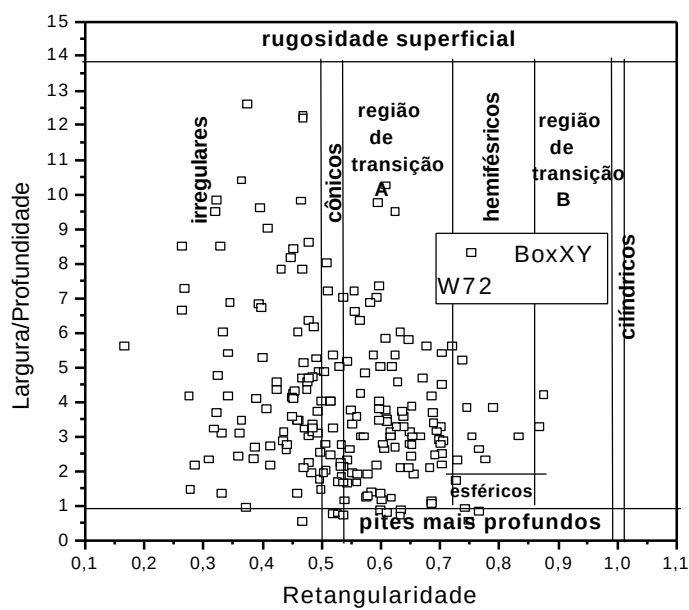
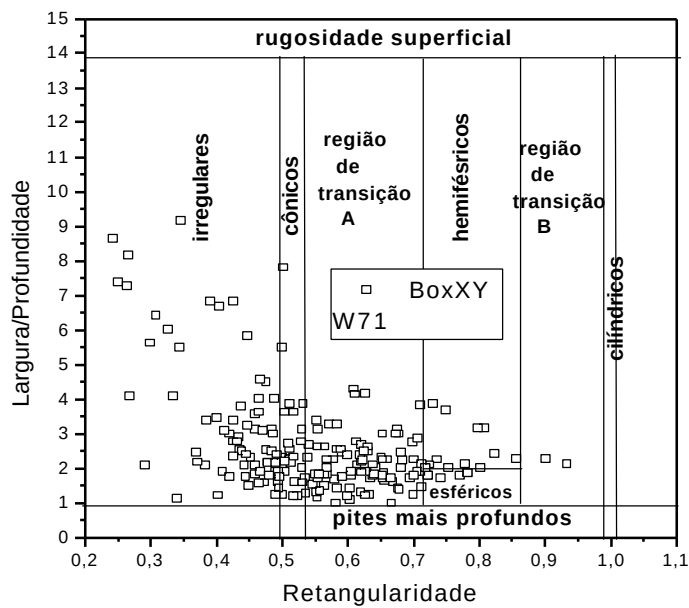


Figura 3.31 - Classificação dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- + WO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.

Tabela 3.5 - 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. Méd		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. Méd		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. Méd		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. Méd		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. Méd		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. Méd		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. Méd		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 Méd		38,13	7,65	45,83	7,42	0,95	0

- 1) 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;
- 2) Os pites irregulares e da região de transição A estão presentes em maior quantidade, em particular estes últimos;
- 3) Pites cilíndricos não foram registrados.

As Figuras 3.32 a 3.39 mostram a distribuição por tamanho de pites. A análise desses diagramas revela que os pites, formados pelos eletrólitos na superfície da liga, são predominantemente quase-cônicos ou cônicos e irregulares.

Essas Figuras também mostram a relação largura versus profundidade (dos pites) obtida nas ligas de alumínio 2024 e 7050. Cada figura contém duas amostras, devido ao fato de os experimentos terem sido feitos em duplicata.

A Figura 3.32 apresenta uma maior dispersão na amostra 2, indicando que os pites apresentam-se mais largos do que profundos. Essa dispersão é bem menor na Figura 3.33, embora analisando as amostras 1 e 2 observamos que os pites também se apresentam mais largos do que profundos.

Para Al 2024 em meio de cromato há uma discrepância, observada nas amostras 1 e 2 da Figura 3.34, isso parece que se deve apenas ao número de pites amostrados e não ao resultado final, que mantém a unidade de mais largos que profundos.

A Figura 3.35 apresenta os pites, também mais largos que profundos, de maneira similar à da sua antecessora.

Em meio de molibdato tanto a liga Al 2024 como a Al 7050 apresentam pites quase tão largos quanto profundos, sendo que a largura é ligeiramente maior; isso pode ser observado nas figuras 3.36 e 3.37, respectivamente.

A Figura 3.38 mostra, na amostra 2, para a liga Al 2024 em meio de tungstato, que os pites são tão largos quanto profundos, sendo isso menos intenso na amostra 1. Isso também é observado na Figura 3.39, para a liga Al 7050, sendo que em todos os casos a largura tende a prevalecer sobre a profundidade.

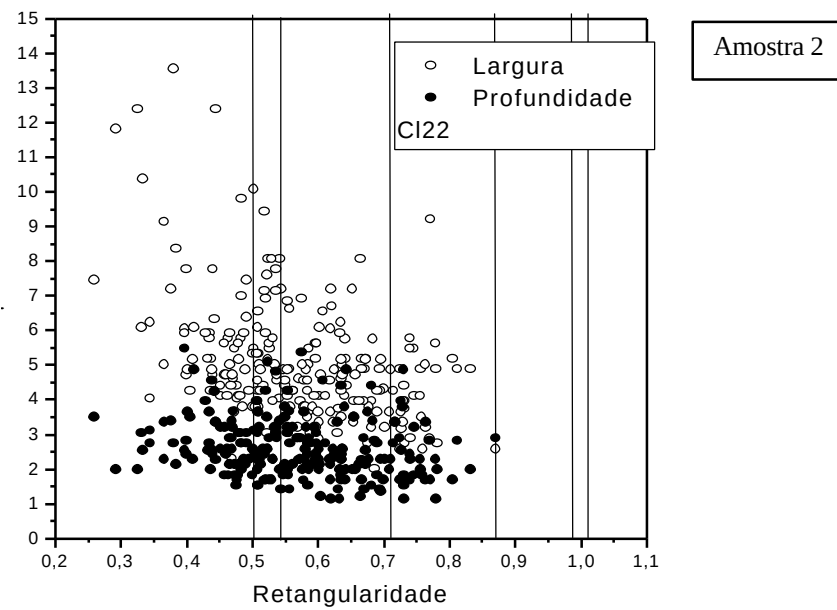
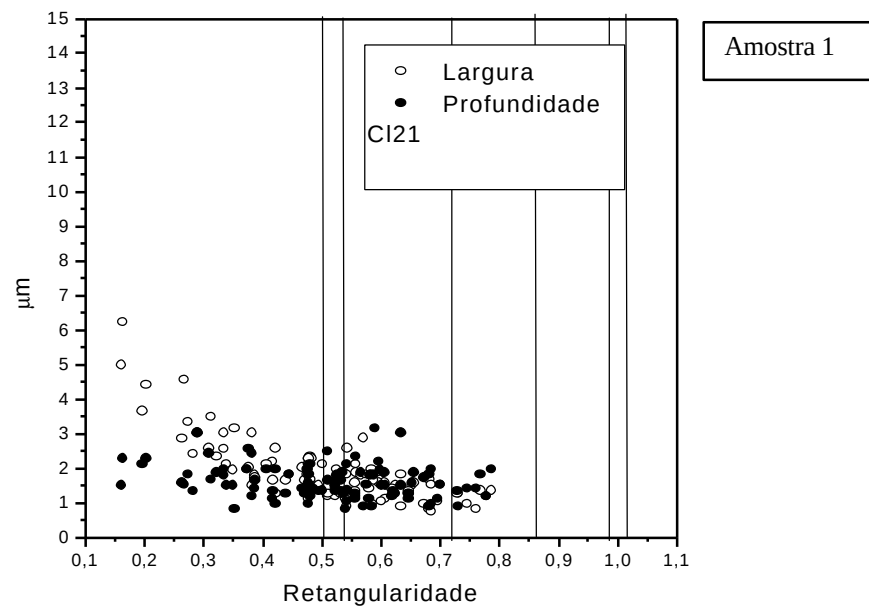
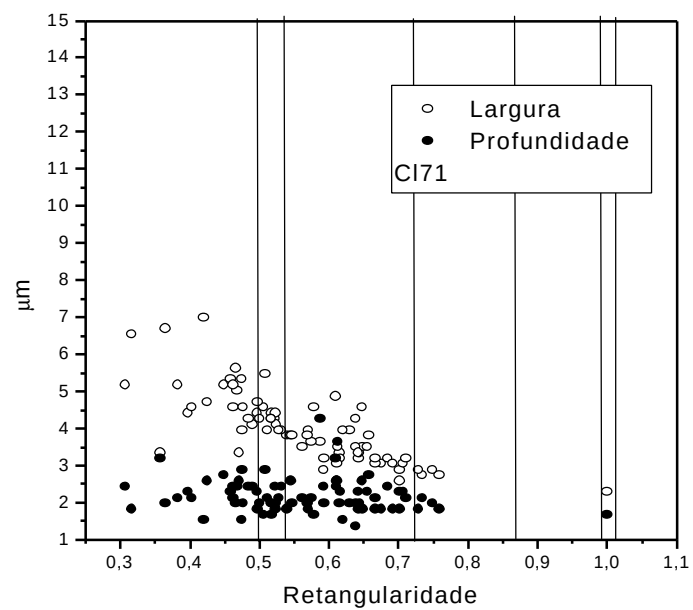
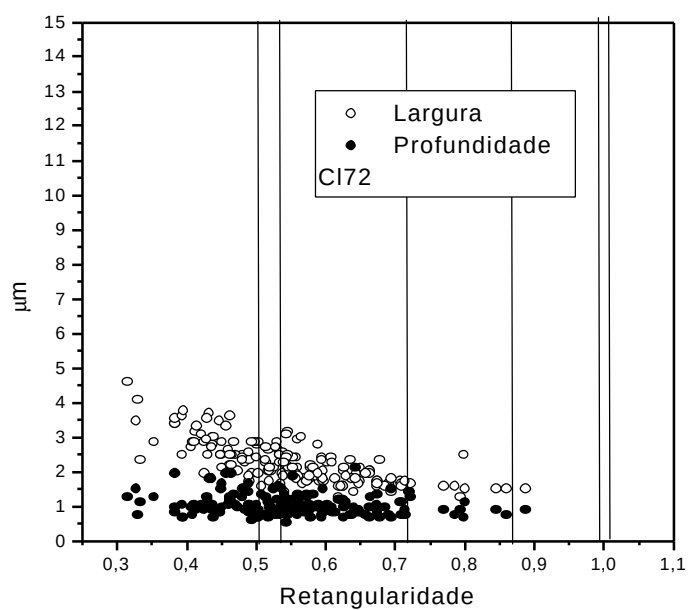


Figura 3.32 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por CI⁻ nas amostras 1 e 2.



Amostra 1



Amostra 2

Figura 3.33 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- nas amostras 1 e 2.

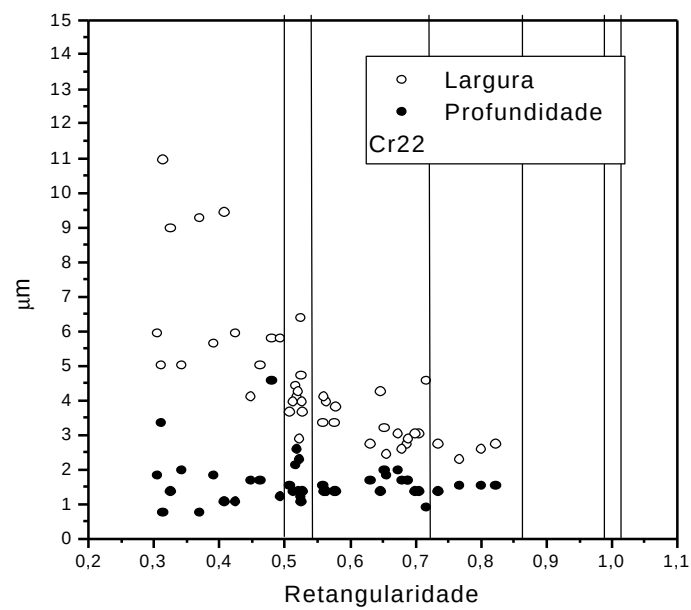
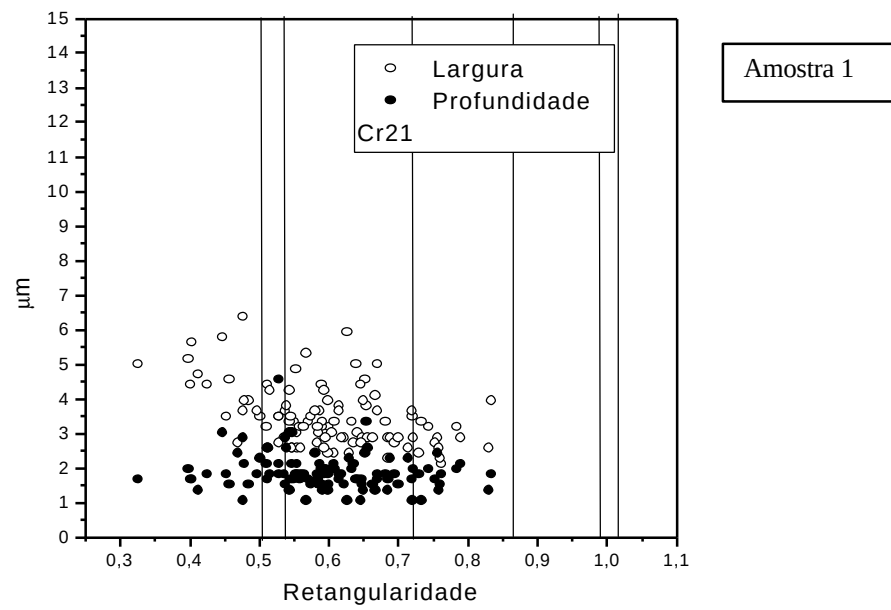
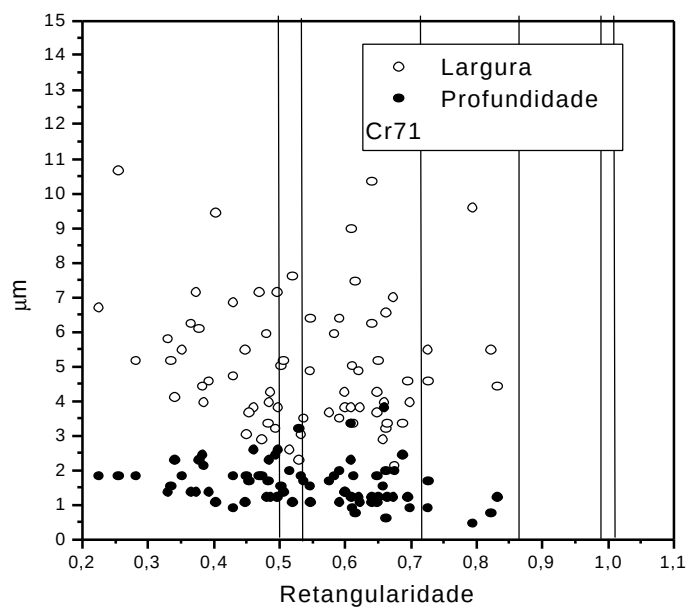
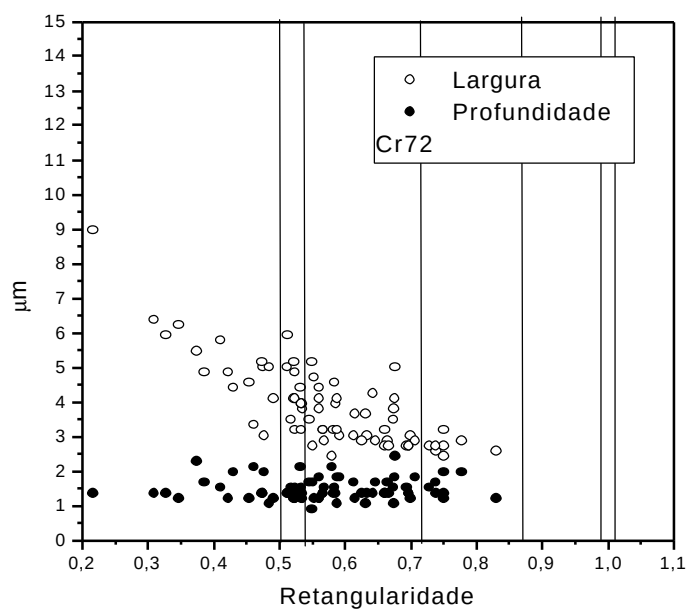


Figura 3.34 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por Cl^- + CrO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.

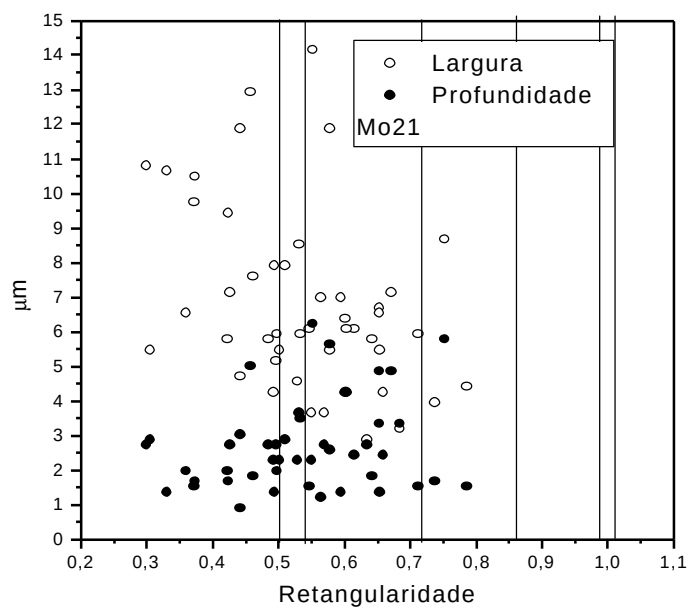


Amostra 1

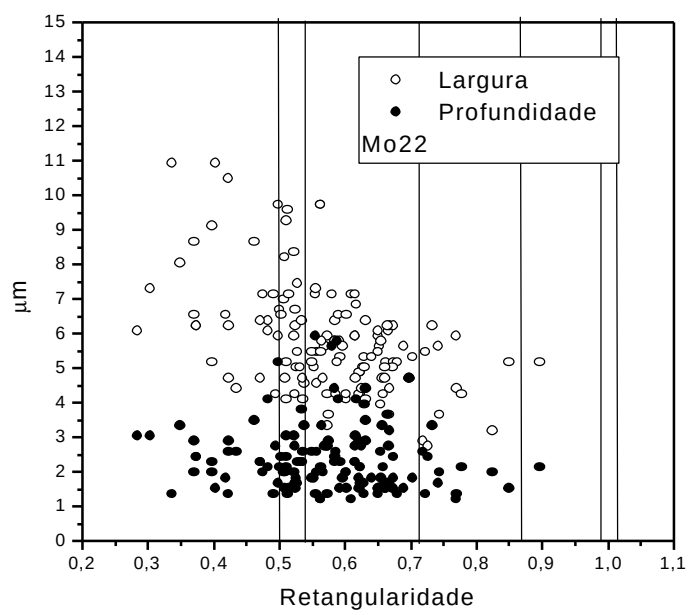


Amostra 2

Figura 3.35 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- + CrO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.



Amostra 1



Amostra 2

Figura 3.36 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por Cl^- + MoO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.

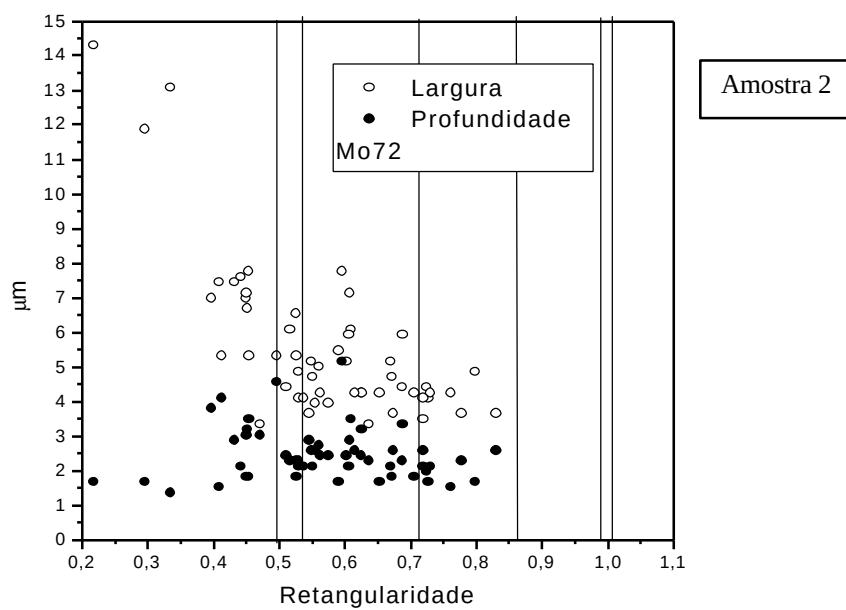
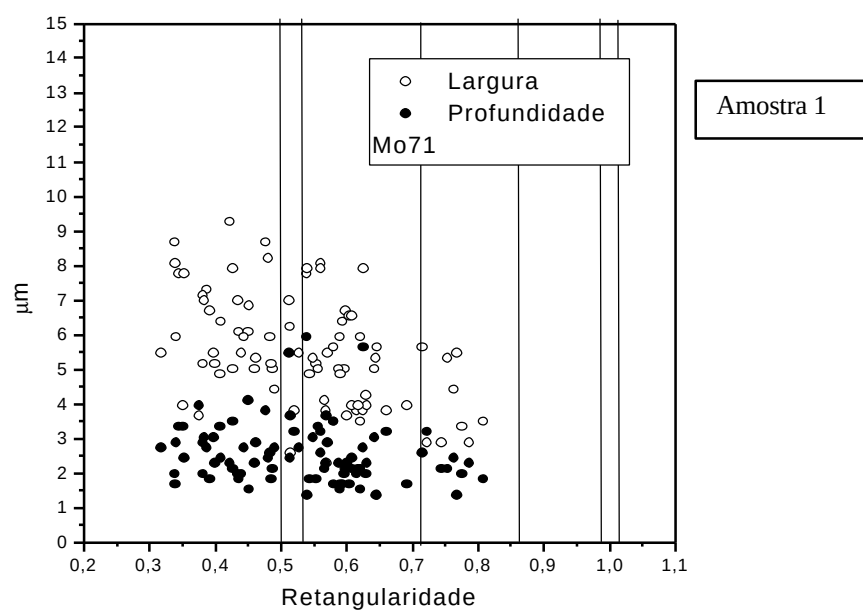
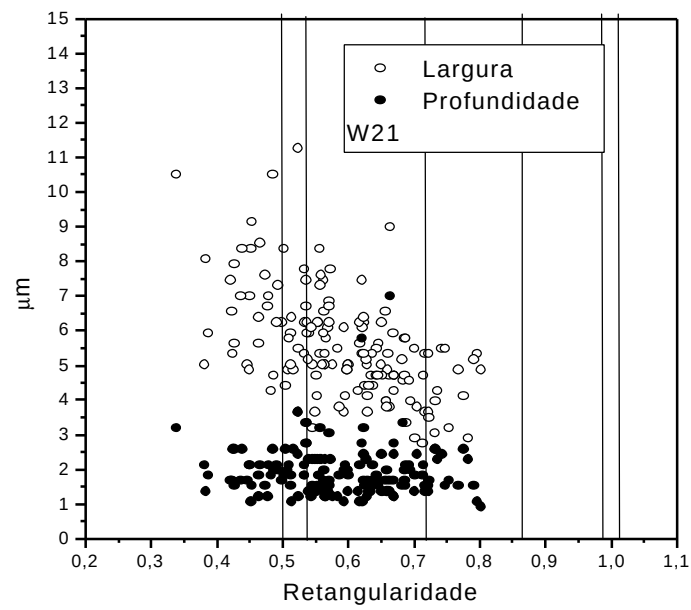
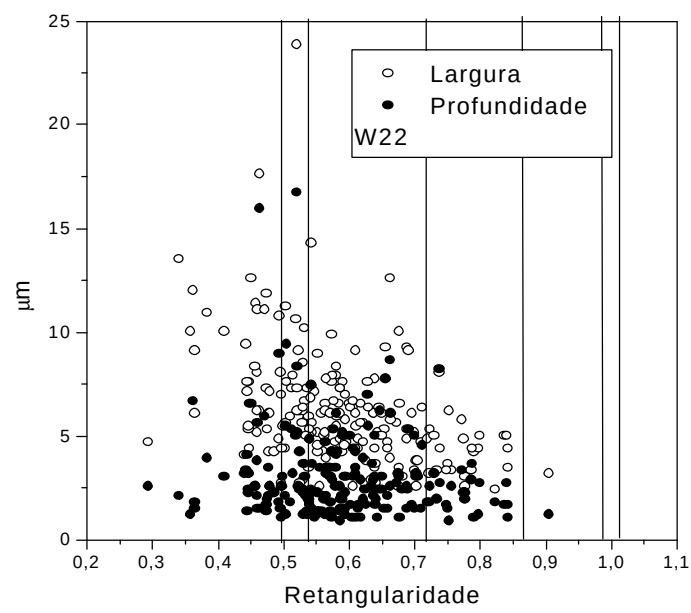


Figura 3.37 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por Cl^- + MoO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.

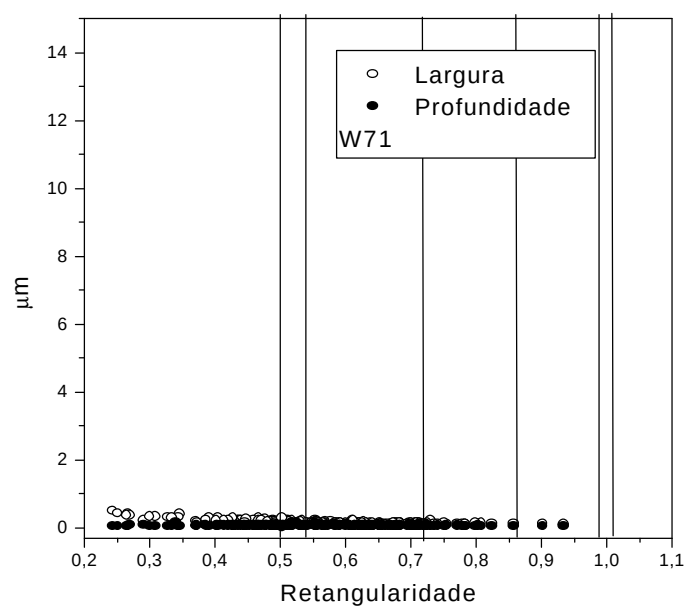


Amostra 1

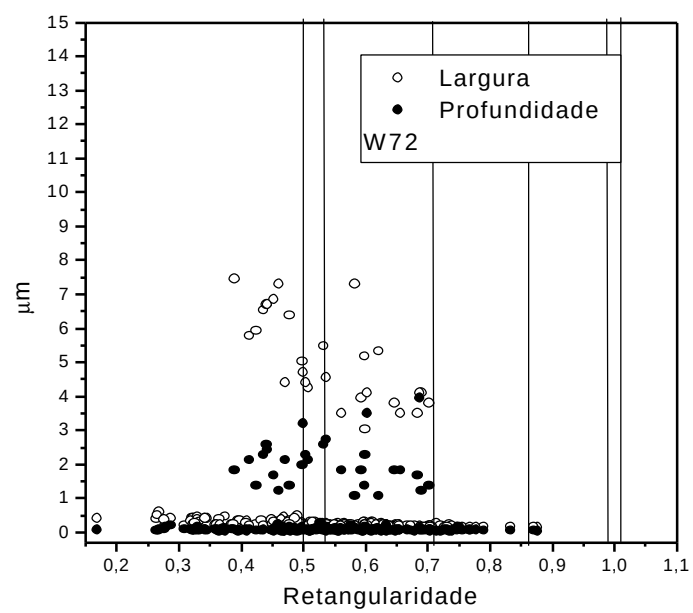


Amostra 2

Figura 3.38 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 2024 por Cl^- + WO_4^{2-} nas amostras 1 e 2.



Amostra 1



Amostra 2

Figura 3.39 - Tamanho dos pites formados na superfície da liga Al 7050 por $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ nas amostras 1 e 2.

3.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto

Os comportamentos eletroquímicos das ligas Al 2024 e Al 7050 em soluções de cloreto contendo cromato, molibdato e tungstato foram caracterizados. Alguns aspectos referentes aos mecanismos de corrosão foram determinados. Como eletrólito utilizaram-se 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.

Os estudos da variação do potencial em circuito aberto com o tempo de imersão permitiram comparar a estabilidade das ligas de alumínio em soluções aeradas naturalmente.

As curvas nas Figuras 3.40 e 3.41 apresentaram, durante os primeiros minutos de imersão, exceto para a liga Al 7050 em meio de cromato, um enobrecimento do potencial atribuído ao crescimento de um filme superficial. Posteriormente, observa-se uma lenta diminuição do potencial acompanhada de contínua oscilação. Esse comportamento foi associado ao aumento da área ativa da superfície devido ao processo de corrosão por pite. Os valores dos potenciais indicam um comportamento levemente mais nobre da liga Al 2024 em relação à liga Al 7050 no mesmo eletrólito.

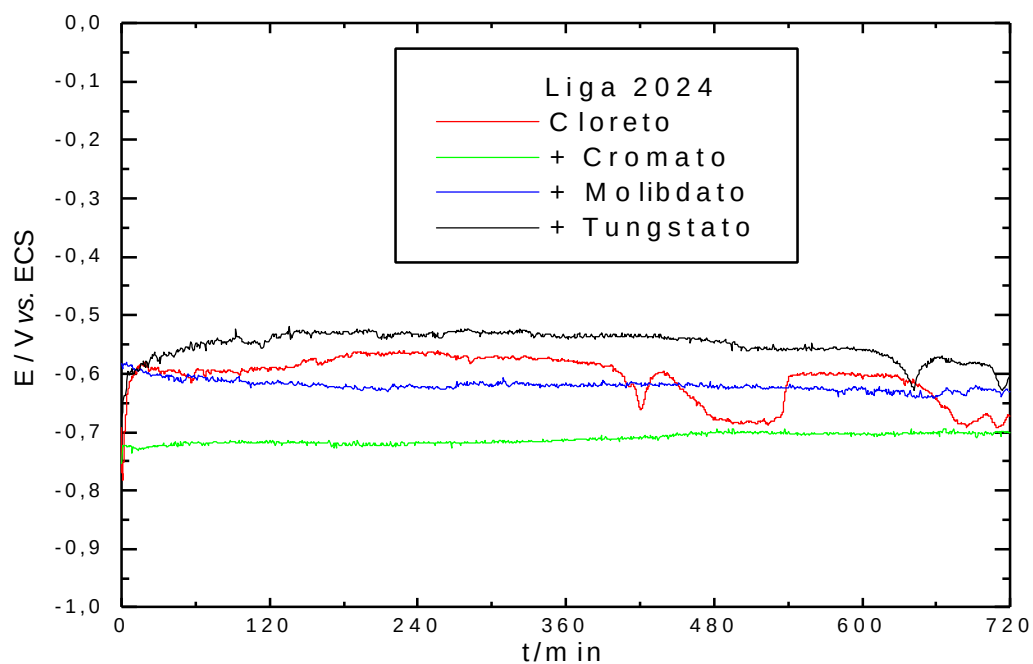


Figura 3.40 - Variação do potencial em circuito aberto da liga Al 2024 com o tempo de imersão em solução aerada naturalmente.

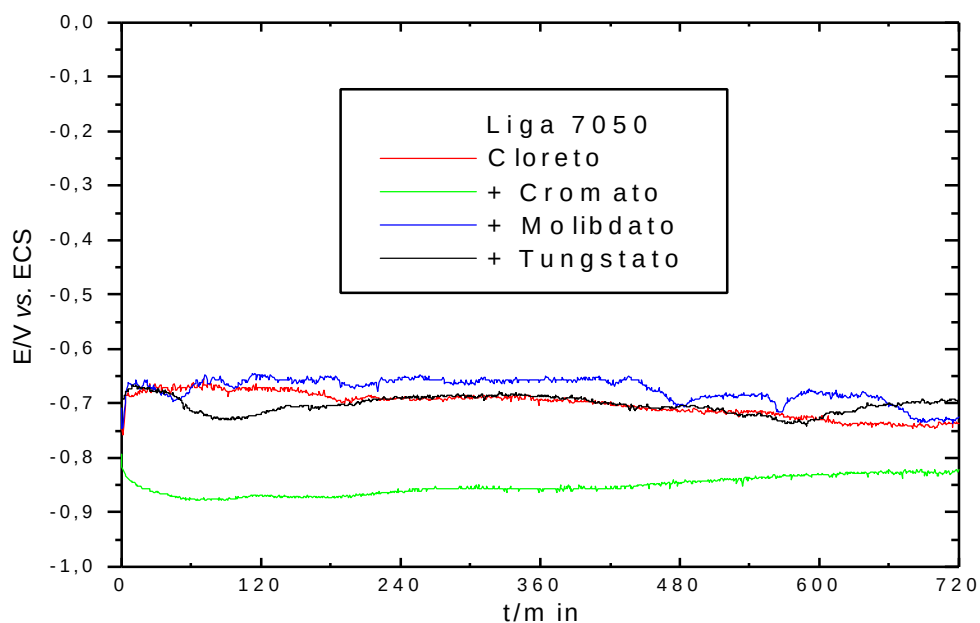


Figura 3.41 - Variação do potencial em circuito aberto da liga Al 7050 com o tempo de imersão em solução aerada naturalmente.

3.2.2 Técnicas eletroquímicas

3.2.2.1 Curvas de polarização potenciodinâmicas

A análise das curvas de polarização potenciodinâmicas permitiram 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 . 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 uma região anódica com corrente de dissolução dos componentes menos nobres da liga acima do potencial de corrosão. A velocidade de corrosão, determinada pela difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos, foi levemente maior na solução livre de WO_4^{2-} . Nas soluções contendo CrO_4^{2-} , as ligas revelaram um comportamento passivo. Já em presença de MoO_4^{2-} , as ligas se comportam de forma diferente: a liga Al 7050 exibiu densidades de corrente de passividade cerca de cinco vezes maior do que aquelas obtidas com CrO_4^{2-} ; na liga Al 2024 o controle da velocidade de corrosão parece ser misto, ver Figuras 3.42 e 3.43.

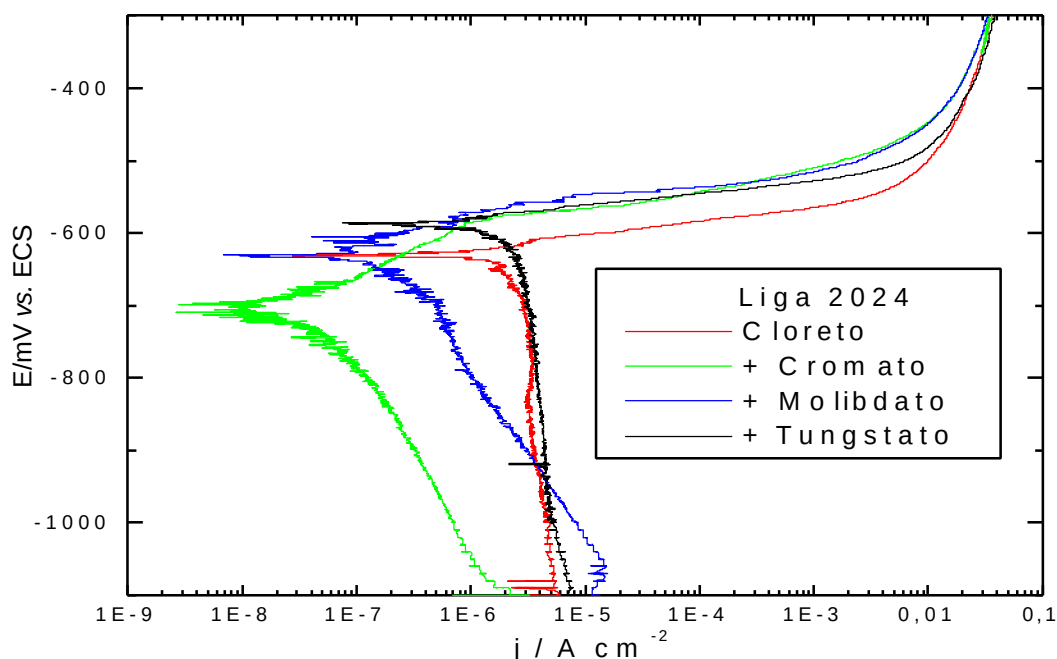


Figura 3.42 - Curvas de polarização da liga Al 2024 em meio aerado naturalmente (pH 8,2)

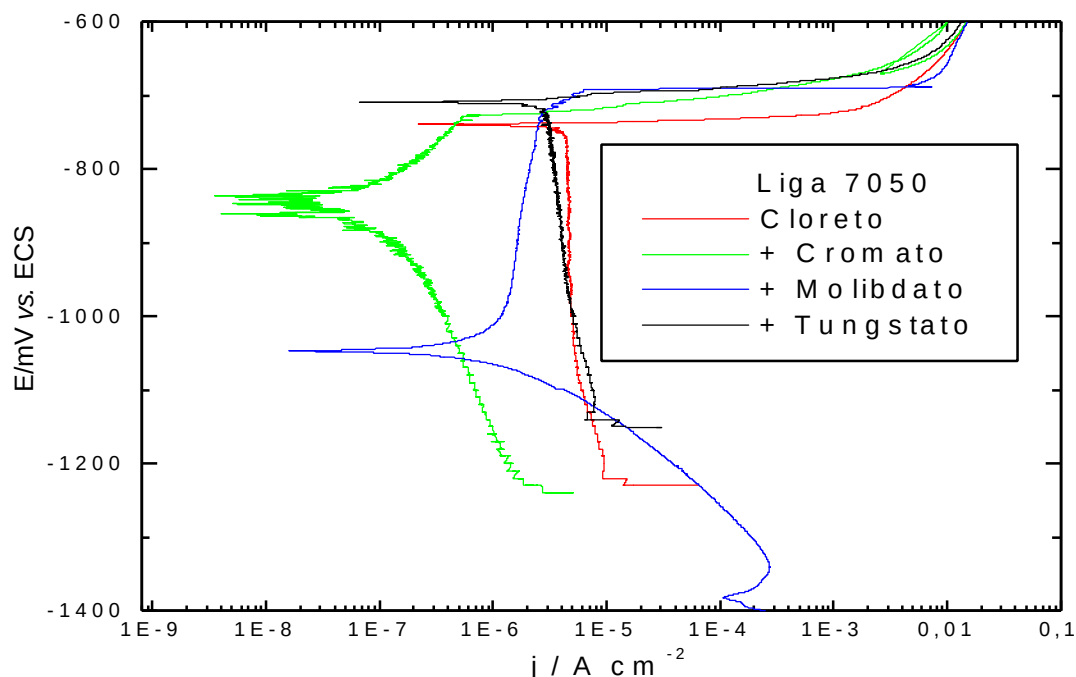


Figura. 3.43 - Curvas de polarização da liga Al 7050 em meio aerado naturalmente (pH 8,2)

Em meio desaerado, as ligas apresentaram passivação em todos os eletrólitos, como mostram as Figuras 3.44 e 3.45. A adição dos oxi-ânions não modificou significativamente o potencial de pite para a liga Al 7050, enquanto que para a Al 2024 este foi deslocado para valores mais positivos, visto nas Figuras 3.46 e 3.47. As regiões de passivação ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) foram maiores nesta última liga indicando uma maior resistência à corrosão localizada. As correntes de passividade em ambas as ligas foram maiores na presença de MoO_4^{2-} ($>3\mu\text{ cm}^{-2}$).

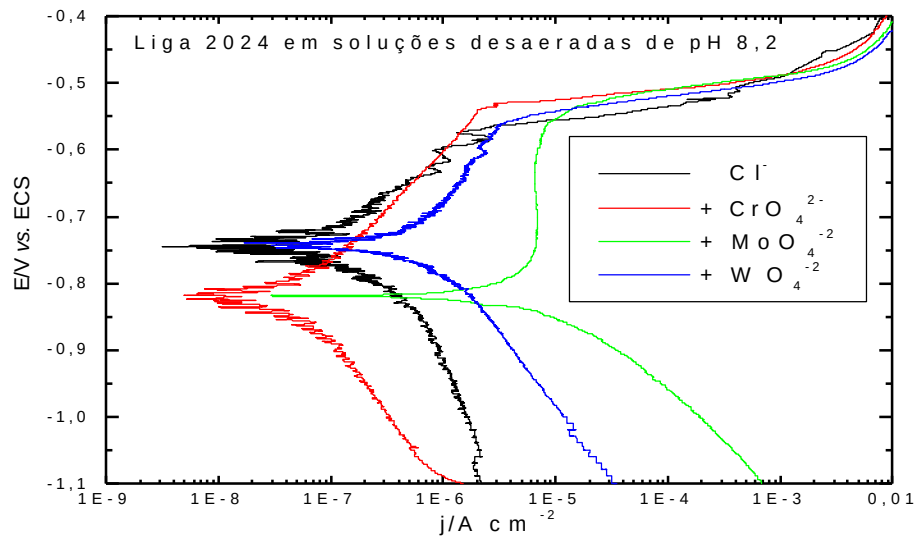


Figura 3.44 - Curvas de polarização da liga Al 2024 em meio desaerado (pH 8,2).

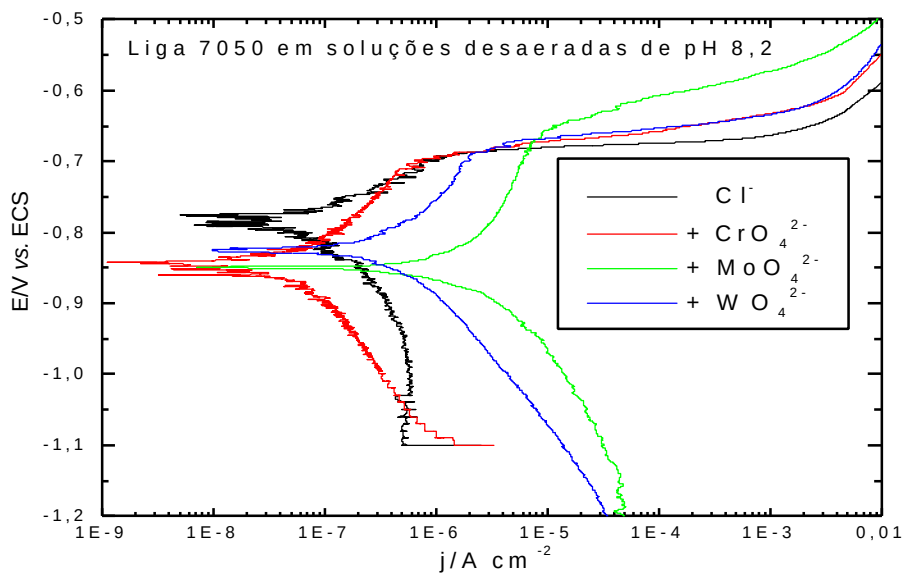


Figura 3.45 - Curvas de polarização da liga Al 7050 em meio desaerado (pH 8,2).

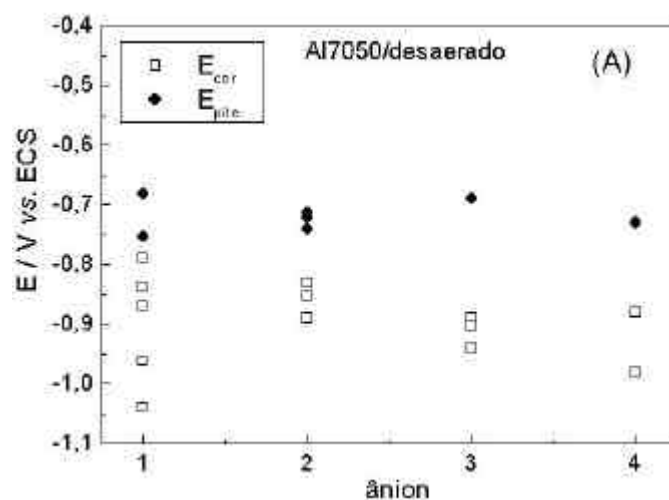


Figura 3.46 - Valores de E_{cor} e E_{pite} para a liga Al 7050 na presença de diferentes ânions: (1) Cl^- , (2) $Cl^- + CrO_4^{2-}$, (3) $Cl^- + MoO_4^{2-}$ e (4) $Cl^- + WO_4^{2-}$

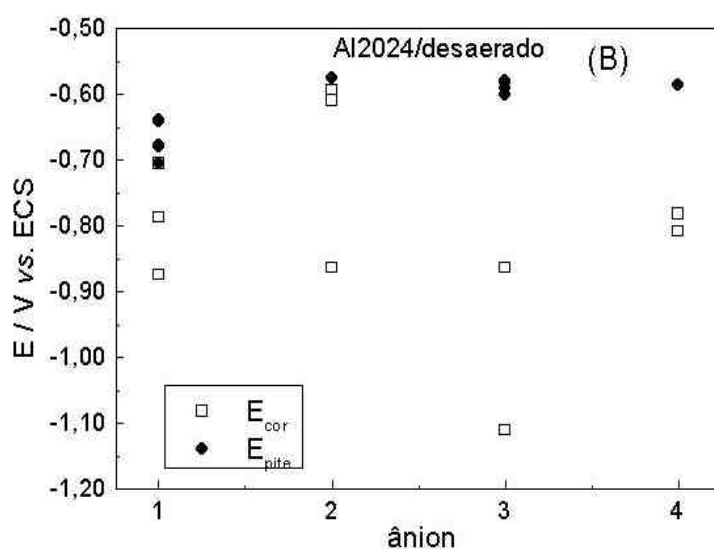


Figura 3.47 - Valores de E_{cor} e E_{pite} para a liga Al 2024 na presença de diferentes ânions: (1) Cl^- , (2) $Cl^- + CrO_4^{2-}$, (3) $Cl^- + MoO_4^{2-}$ e (4) $Cl^- + WO_4^{2-}$.

Em ambos os meios, as ligas apresentaram passivação em presença de cromato. A adição de tungstato não alterou significativamente o comportamento das ligas em cloreto. O efeito do molibdato é diferente dos demais oxi-ânions, dependendo da liga e do meio.

3.2.3 Voltametria cíclica

Os estudos através de voltametria cíclica foram realizados para as ligas em soluções aeradas de Cl^- e na presença dos diferentes oxi-ânions. A principal característica observada nos perfis E-j foi uma significativa diminuição das densidades de corrente anódicas na região de dissolução e também o deslocamento do potencial de ruptura para valores mais positivos, quando os oxi-ânions estão presentes, Figuras 3.48 e 3.49. Durante a varredura no sentido catódico, à exceção de Al 2024 em cloreto pode-se observar que a densidade de corrente diminui de forma aparentemente linear, mantendo-se maior do que aquela registrada durante o outro sentido para valores próximos ao potencial de ruptura onde a superfície está parcialmente coberta pelo filme. Em Al 2024 em cloreto, a densidade de corrente também se mantém maior do que aquela registrada durante a varredura em sentido anódico, no entanto, observa-se inicialmente um mínimo perto do potencial de repassivação e depois um máximo o qual parece indicar um processo de reativação do substrato. O comportamento do MoO_4^{2-} difere dos demais ânions: quando a varredura de potenciais é feita no sentido catódico, uma ampla corrente de redução é observada, sugerindo a redução eletroquímica do ânion sobre a superfície das ligas.

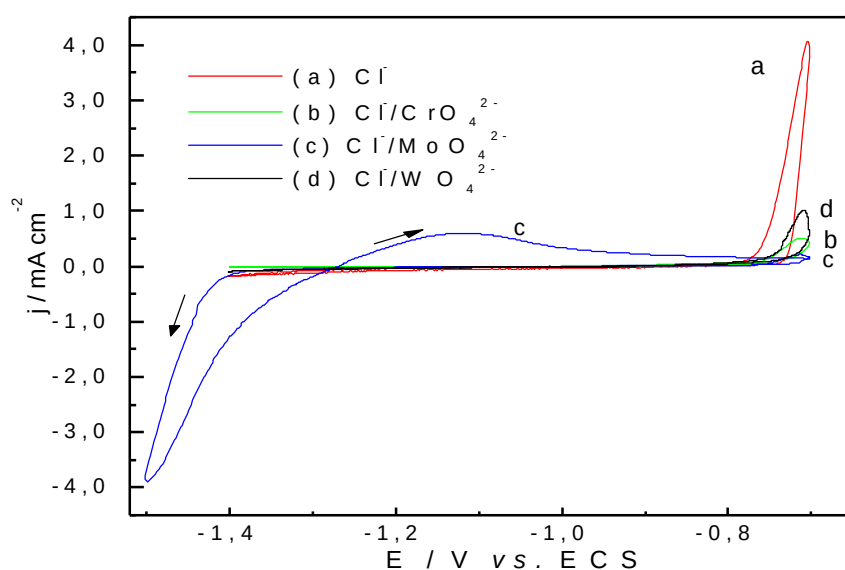


Figura 3.48 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al 7050 em solução de cloreto 3,5% com adição de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M ($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).

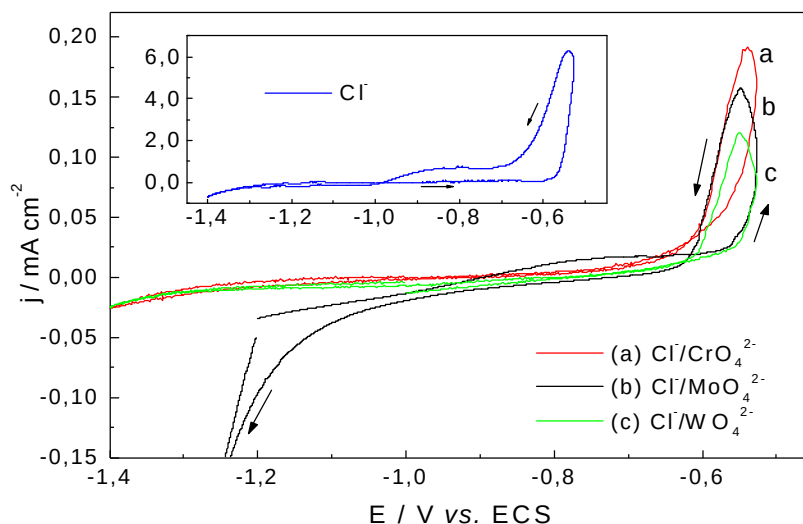


Figura 3.49 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al 2024 em solução de cloreto 3,5% com adição de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M ($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).

As curvas potenciodinâmicas de eletro-redução tiveram a finalidade de detectar uma possível redução dos oxi-ânions aqui estudados. As curvas 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 minutos com o intuito de reduzir óxidos e obter uma superfície eletroquimicamente mais reproduzível.

Os efeitos dos oxi-ânions sobre cada liga foram semelhantes, Figuras 3.50, 3.51 e 3.53, à exceção do molibdato que parece reagir de forma diferente sobre cada liga, Figura 3.52. Na região catódica não se observam picos de redução quando cromatos ou tungstatos estão presentes e as superfícies das ligas ficam menos eletro-ativas para as reações de redução com o primeiro desses oxi-ânions. Na região anódica, um largo pico anódico se observa em todos os sistemas de eletrodos, com exceção aparentemente dos cromatos, 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 nas áreas descobertas da superfície as quais são mais eletroativas que os óxidos de alumínio espontaneamente formados. Quando o molibdato está presente, um grande pico de redução é observado com a liga Al 7050, provavelmente devido à redução parcial

deste oxo-ânion. Isto explicaria o grande intervalo de passivação observado nas curvas de polarização em meios aerado e desaerado (SHAW et al., 1990).

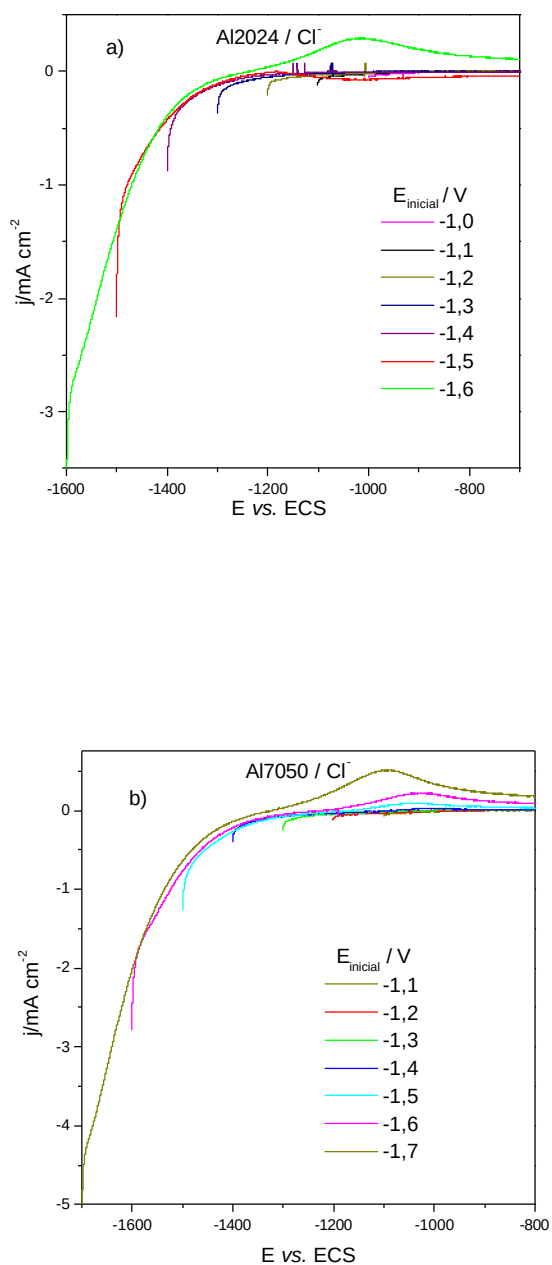


Figura 3.50 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução. a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de cloretos

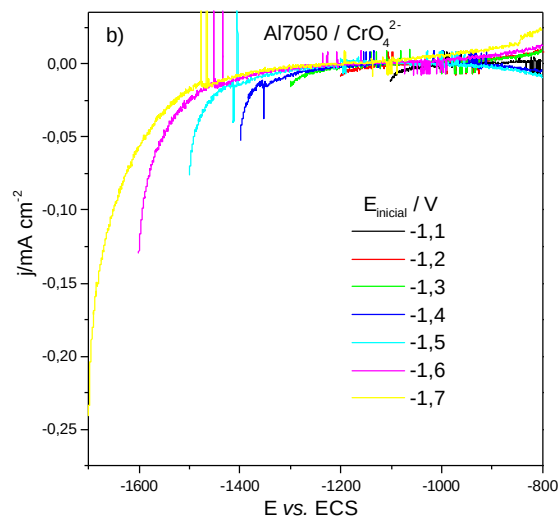
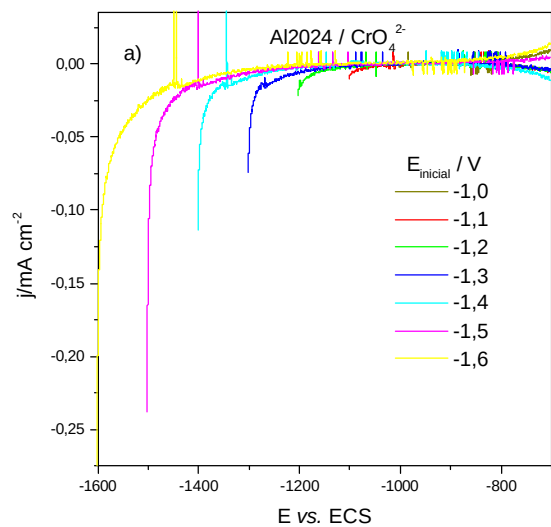


Figura 3.51 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + CrO_4^{2-} 0,05 M.

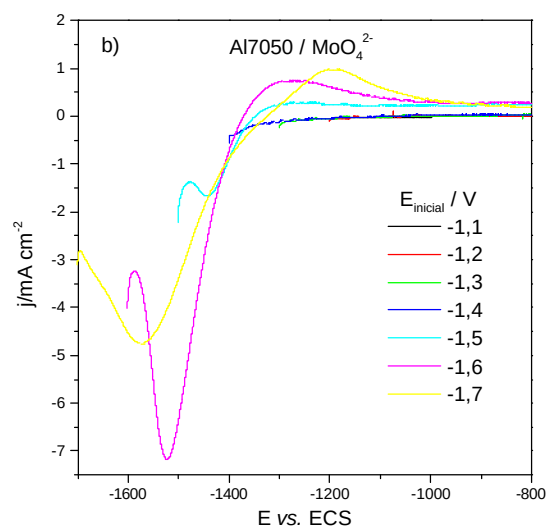
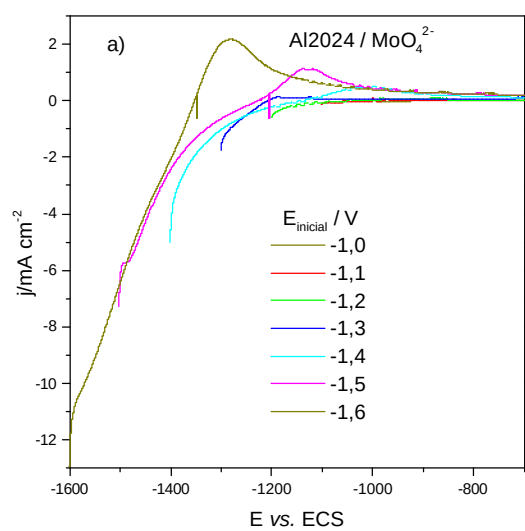


Figura 3.52 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + MoO_4^{2-} 0,05 M.

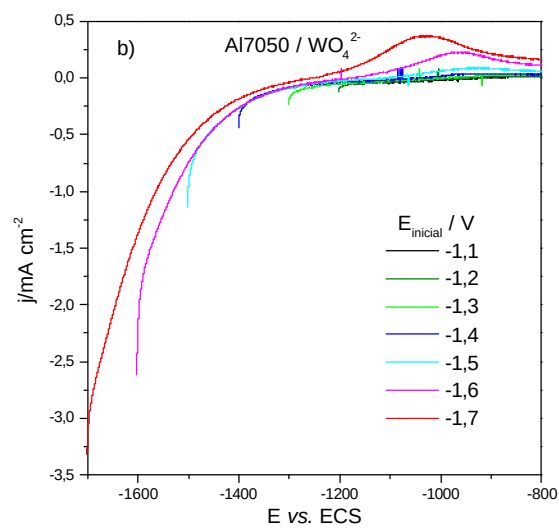
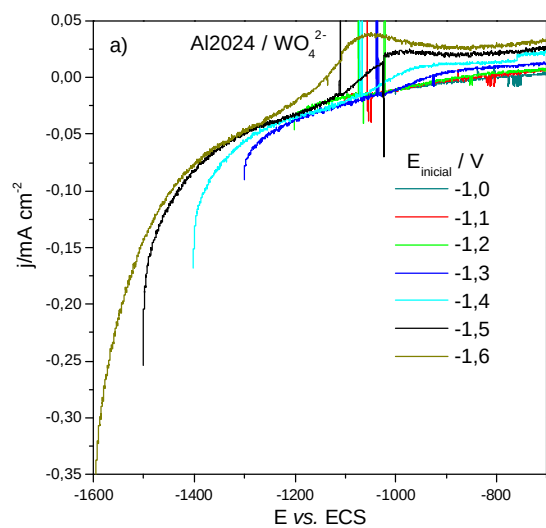


Figura 3.53 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + WO_4^{2-} 0,05 M.

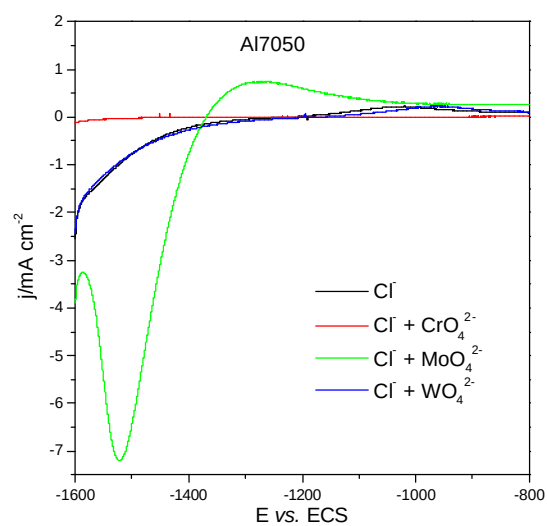
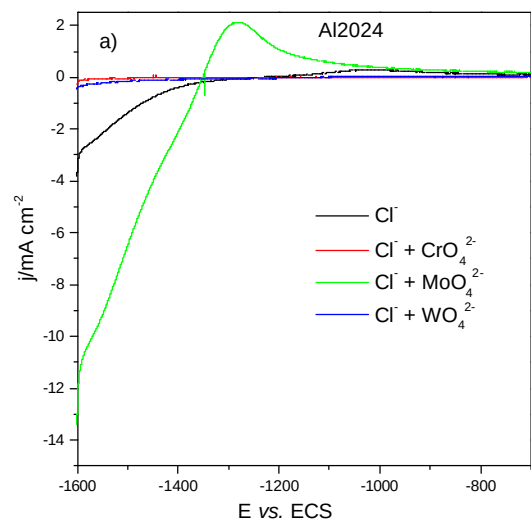


Figura 3.54 – Curvas potenciodinâmicas de eletro-redução a) Al 2024 e b) Al 7050 em NaCl 3,5% e em presença de diferentes oxi-ânions.

4 CONCLUSÕES

- A análise quantitativa de superfícies sobre as ligas após a imersão, indica que os pites formados têm áreas médias similares;
- Os pites são mais largos do que profundos e de geometria, predominantemente, cônica ou quase-cônica e irregular;
- As medidas de perda de massa indicaram que:
- 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;
- A presença de MoO_4^{2-} diminui o número de pites mas aumenta a área corroída;
- Com cloreto se observam os pites mais profundos;
- Tungstato acelera o processo de corrosão de ambas as ligas;
- Em todos os produtos de corrosão de cada liga foi encontrado hidróxido de alumínio, em suas diferentes formas cristalinas;
- O óxido de tungstênio parece estar presente nos produtos de corrosão quando as ligas são imersas em $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$;
- Em meio aerado os resultados obtidos mediante medidas eletroquímicas são consistentes com aqueles obtidos nos ensaios de imersão, em particular o efeito do

CrO_4^{2-} e do MoO_4^{2-} . O WO_4^{2-} mostrou-se agressivo em períodos prolongados de imersão;

- Apesar de os ensaios revelarem uma redução parcial de MoO_4^{2-} em ambas as ligas, o efeito desse oxi-ânion parece ser diferente sobre cada liga;
- Em meio desaeado as ligas apresentam passivação em todos os eletrólitos;
- A adição dos oxi-ânions não modificou significativamente o potencial de pite para a liga 7050, enquanto que para a liga 2024 ele foi deslocado, levemente, para valores mais positivos.

TRABALHOS FUTUROS

O método de processamento de análise de imagens mostrou-se eficiente na classificação morfológica e dimensional da corrosão por pite nas ligas de alumínio, podendo ser aplicado em outros sistemas que apresentam o mesmo tipo de corrosão.

REFERÊNCIAS

AMBAT, R.; DWARAKADASA, E.S. Studies on the influence of chloride ion and pH on the electrochemical behaviour of aluminium alloys 8090 and 2014. **Journal of Applied Electrochemistry**, London v. 24, n.9, p. 911 – 916, Set. 1994.

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.

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

AUGUSTYNSKI, J. In: Passivity of metals (eds FRANKENTHAL,R.P.; KRUGER, J.) **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, New Jersey, p. 989, 1978.

BABOIAN, R. (ed.) **Electrochemical Techniques for Predicting Galvanic Corrosion**, Houston: National Association of Corrosion Engineers, n. 114, 13p. 1976

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.

BALDUCCI, I. **Influência da temperatura e do pH do meio sobre a resistência à corrosão das ligas Al (2024-T3), Al (7010-T7) e Al (7050-T7) utilizadas na indústria aeronáutica**, 2002. 178p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica

– Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2002.

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.

BRESLIN, C.B.; TREACY, G. CARROL, W.M. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 36, n.11, p. 476, Dez. 1994.

BUZZA, D.W.; ALKIRE, R.C. Growth of corrosion pits on pure aluminum in NaCl **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 142, n. 4, p.1104-1111, Abr. 1995.

CARTLEDGE, G.H. The passivation of iron in the presence of pertechnetate and chromate ions, **Electrochemichal Society Journal**, v. 113, n. 4, p. 328-333, Abr. 1966.

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.

CHUNG, S.W.M.; ROBINSON, J.; THOMPSON, G.E.; ISAACS, H.S. **An X-Ray Absorption Study of Barrier-Type Anodic Films Formed on Aluminium in**

Chromate Electrolytes, Philosophical Magazine B, v. 63, n. 2, p. 557- 571, Fev. 1991.

COSTA, L.F.; CESAR JÚNIOR, R.M. Shape Analysis and Classification: Theory and Practice, **CRC Press**, 680p. 2000.

DAVIS, G.D.; MOSHIER, W.C. Interaction of Molybdate Anions and the passive Film on Aluminum Exposed to Chloride **Journal of the Electrochemical Society**, Baltimore, n. 346 , v. 1, p.144, Mar, 1988

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

DUTRA, C. A. M. **Estudo da Corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 em Soluções de NaCl Contendo Nitrato e Nitrito**, 2002. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2002.

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

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

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**; New York, McGraw-Hill, p. 64, 1987.

FRANKEL G.S. The growth of 2-D pits in thin-film aluminum. **Corrosion Science**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 1203-1218, 1990.

GALVELE, J.R.; DEDEMICHELI, S.M. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. **Corrosion Science**, Oxford, v. 10, n. 11, p. 795-807, Nov. 1970.

GODARD, P. **Can. Journal of Chemical Engineering**, New York, v.167, n. 21, p.104, 1960.

HAGYAR, T.; WILLIAMS, J. **Trans. Faraday Society**, v. 57, p. 2288, 1961

HAWKINS, J.K.; ISAACS, H.S.; HEALD, S.M. An Investigation of Chromate Inhibitors on Aluminium Using Fluorescence Detection of X-Ray Absorption, **Corrosion Science**, Oxford, v. 27, n. 4, p. 391, 1987.

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the Royal Society of London series A-Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 294, n.1439, p. 486-511, 1966.

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

JCPDS – International Center for Diffraction Data, PDF – 2 Sets 1-46 database. 1996.

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.

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

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

MARINO, C.E.B. **Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**, 1997. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MAZZOLANI, F.M. **Aluminum alloy structures**, 2nd ed. London: E & FN Spon, 1995. 693p

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.

NAKAZATO, R.Z.; CODARO, E.N.; RIBEIRO, L.M.F.; HEIN, L.R.O. Qualitative and Quantitative Characterization of Aluminum Alloys after Corrosion Testing, **Praktische Metallographie-Practical Metallography**, Munich, v. 38, n. 6, p. 301-313, Jan. 2001.

NAKAZATO, R.Z.; CODARO, E.N.; HOROVISTIZ, A.L.; HEIN, L.R.O. A Metallurgical Study of Aluminum Alloys used as Aircraft Components, **Praktische Metallographie-Practical Metallography**, Munich, v. 38, n. 2, p. 73 – 87, Dec. 2001

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v.1, 280 p. 1993.

PICKERING, H.W. The role of electrode potential distribution in corrosion processes, **Material Science Engineering**. Pennsilvanya, v. 198, n. 1-2. p. 213-223, Jul. 1995

POURBAIX, M. The electrochemical basis for localized corrosion. In: **LOCALIZED Corrosion**, Houston, National Association of Corrosion Engineers, p. 12-18, 1974.

PRIDE, S.T.; SCULLY, J.R.; HUDSON, J.L. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth, **Journal of the electrochemical Society**, v. 141, n. 11, p. 3028-3040, Nov. 1994.

RABBO, M.F. Abd; WOOD, G.C.; RICHARDSON, J.A.; JACKSON, C.K. Study of the Interaction of Oxide-Coated Al With Chloride Solution Using Secondary Ion Mass Spectrometry, **Corrosion Science**, Oxford, v. 14, n. 11-12, p. 645-650, Dez. 1974.

ROSENFELD, I.L. Crevice corrosion of metals and alloys. In: **LOCALIZED Corrosion**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, p.373-378, 1974.

RUDD, W.J.; SCULLY, J.C. The Function of the Repassivation Process in the Inhibition of Pitting Corrosion on Aluminium, **Corrosion Science**, Oxford, v. 20, n. 5, p. 611-631, 1980.

RUSS, J.C. **The image processing handbook**, 3rd ed., Boca Raton: CRC Press LLC, 771p, 1999.

SEHGAL, A.; LU, D.; FRANKEL, G.S. A study of pit growth in aluminum thin films **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 1-5, p. 518-532, Set. 1998.

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.

SHARMA, A.K.; KUMAR, C.S., MAYANNA, S.M.; MAHENDRA, K.N.; RANI, R.U. Studies on white anodizing on aluminum alloy for space applications, **Applied Surface Science**, Netherlands, v. 151, n. 3-4, p. 280-286, Oct. 1999.

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.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G.T. **Corrosion – metal environment reactions**. 3rd. ed., v. 1, 650p. London, 1994.

SILVA, J.W.J.; CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z. Corrosão das ligas de alumínio 2024 e 7050 em NaCl 3,5% contendo CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13, 2002. Araraquara. **Anais...** Araraquara: Ed. Unesp, p. 696-698, 2002.

SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 171f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

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

STARKE, E.A. Jr; STALEY, J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress in Aerospace Sciences**, Charlottesville, v.32, n. 2-3, p.131-172, 1996.

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

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

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, Oxford, v.41, n. 9, p.1743-1767, Set. 1999.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting corrosion of Metals**, Houston: National Association of Corrosion Engineers, pp. 431, 14 x 22 cm, Illustrated, 1986.

THOMAS, J.G.N.; NURSE, T.J. The anodic passivation of iron in solutions of inhibitive anions, **British Corrosion Journal**, v. 2, n. 1, p. 13-20, Jan. 1967.

VERMILYEA, D.A. Concerning the critical pitting potential, **Journal of Electrochemical Society**, v.18, n. 4, p. 529-531, Abr. 1971.

VIJH, A. K. Corrosion potentials of some common metals in oxygenated solutions in relation to semi-conductivity of the corrosion films, **Corrosion Science**, v. 12, n. 2, p. 105-111, Fev. 1972

VIJH, A. K. Pitting Potentials of Metals--The Case of Ti, **Corrosion Science**, v. 13 n. 10, p. 805-806, Out. 1973

ZEIN EL ABEDIN, S. Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminum in chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.31, p. 711-718, 2001.

ZHAO, J. FRANKEL, G. MCCREERY, R.L. Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman spectroscopy, **Journal of the Electrochemical Society**, Ohio, v. 145, n. 7, p. 2258-2264, Jul. 1998.