

Hyung Sun Kang

Estudo da influência do teor de íons sulfato na corrosão do alumínio em meios de cloreto

Trabalho de Formatura Apresentada
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
Título de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes
de Melo

São Paulo
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Kang, Hyung Sun

Estudo da influência do teor de íons sulfato na corrosão do alumínio em meios de cloreto / H.S. Kang. São Paulo, 2019. Número de páginas p.82

Trabalho de Formatura – Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Ligas de alumínio 2. Corrosão 3. Eletroquímica (Ensaio) 4. Cloreto 5. Sulfato.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Hercílio Gomes de Melo por todo o incentivo, orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Agradeço ao senhor Antonio Lívio da Silva Nunes pela ajuda incondicional em todas as fases de elaboração deste trabalho.

Agradeço Oscar Maurício Prada Ramirez pela ajuda em todas as atividades laboratoriais.

Agradeço José Rubens Beserra de Carvalho pela ajuda quando necessária.

Agradeço ao amigo João Ítalo pela ajuda na correção parcial deste texto.

Agradeço minha família e amigos pelo apoio sempre.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo comparar a resistência à corrosão por pites da liga de alumínio 2024-T3 (AA2024-T3) em eletrólitos de NaCl 10mM com diferentes concentrações de Na₂SO₄ (0, 1, 10 e 100), através dos métodos de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A liga de alumínio 2024-T3 é amplamente utilizada na construção de fuselagem de aeronaves, rodas de caminhões, parafusos e rebites, porque apresenta baixo peso e excelentes propriedades mecânicas além de uma resistência média à corrosão. O sulfato é um inibidor da corrosão por pites de alumínio em meios de cloreto, porém atua como intensificador da corrosão de pites pré-existentes. Para a liga AA2024-T3, exposta às soluções de 10 mM de NaCl com várias concentrações de Na₂SO₄ 0, 1, 10 e 100 mM obteve-se um potencial de pite de -509 ± 1 , -460 ± 34 , -422 ± 67 e -411 ± 15 (mV,Ag/Ag/Cl), respectivamente. Nota-se que com concentração muito baixa de Na₂SO₄ é encontrado valor muito baixo de potencial de pite, indicando pior desempenho quanto à resistência à corrosão por pite. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o sulfato melhora a resistência à corrosão por pite da liga de alumínio AA2024-T3.

Palavras-Chave: Ligas de alumínio, Corrosão, Eletroquímica, Cloreto, Sulfato.

Abstract

The main reason of this work is compare the corrosion resistance of aluminum alloy 2024-T3 (AA 2024-T3) for different electrolytes: 0,01 M NaCl, 0,01 M NaCl + 0,001 M Na₂SO₄, 0,01 M NaCl + 0,01 M Na₂SO₄ and 0,01 M NaCl + 0,1 M Na₂SO₄, using open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The aluminum alloy 2024-T3 has been the most widely used in aerospace fuselage construction, truck wheels and structural applications. It presents low weight and excellent mechanical properties besides medium corrosion resistance. Sulfate is a pitting corrosion inhibitor of aluminum in chloride media, but acts as a corrosion enhancer for pre-existing pits. For the aluminum alloy 2024-T3 exposed to 10 mM NaCl with different concentrations of sulfate 0, 1, 10 and 100 m M the pitting potential obtained was -509 ± 1 , -460 ± 34 , -422 ± 67 and -411 ± 15 (mV, Ag/AgCl), respectively. Note that with very low concentration of Na₂SO₄ very low values of pitting potential are found, indicating worst performance in corrosion resistance. According to the results it is possible to conclude that the the sulphate improves the pitting corrosion resistance of aluminum alloy 2024-T3.

Keywords: Aluminum alloy 2024-T3. Corrosion. Electrochemical(Tests), Chloride, Sulphate.

Lista de Figuras

Figura 1 Potencial de pite para ligas de Al fora do equilíbrio em soluções de cloreto vs a solubilidade do óxido hidratado dos elementos de liga em pH 7.

Figura 2 Potencial de pite para ligas de Al fora do equilíbrio em soluções de cloreto vs a solubilidade do óxido hidratado dos elementos de liga em pH 0.

Figura 3 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 7.

Figura 4 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 4.

Figura 5 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 0.

Figura 6 Potencial de pite para ligas de Al em não-equilíbrio em soluções de cloreto vs pH_{zch} do óxido hidratado do elemento de liga.

Figura 7 Imagem cobrindo 2 x 2 mm da superfície polida de AA2024-T3 (topo-esquerdo), região ampliada mostrando o mapa em maior magnitude (baixo-direito)

Figura 8 Transientes de pites metaestáveis observados no aço inoxidável 302 polarizado a 420 mV SCE em solução 0.1 M NaCl.

Figura 9 a) Resina epóxi usada para o embutimento a frio e b) catalisador para o processo de cura da resina

Figura 10 Microcélula utilizada nos ensaios eletroquímicos

Figura 11 Microscopia óptica da liga de alumínio 2024-T3 atacada. Ataque: 25% de ácido nítrico (HNO₃), 2% de ácido fluorídrico (HF) e 100 mL de água a 4° C. Aumento 10x

Figura 12 Microscopia óptica da liga de alumínio 2024-T3 atacada. Ataque: 25% de ácido nítrico (HNO_3), 2% de ácido fluorídrico (HF) e 100 mL de água a 4° C. Aumento 20x.

Figura 13 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Figura 14 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Figura 15 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Figura 16 Micrografia tratada no ImageJ com destaque para os intermetálicos.

Figura 17 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM. (a) Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

Figura 18 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na_2SO_4 1 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

Figura 19 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na_2SO_4 10 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

Figura 20 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na_2SO_4 100 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

Figura 21 Comparação dos Ensaios de PCA para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes.

Figura 22 Comparação dos Ensaios de polarização para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes.

Figura 23 Comparação dos Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes.

Lista de Tabelas

Tabela 1 Composição nominal da liga de alumínio 2024-T3

Tabela 2 Composição nominal em porcentagem atômica dos elementos nas fases.

Tabela 3 Composição química dos intermetálicos

Tabela 4 Composição química dos intermetálicos

Tabela 5 Composição química dos intermetálicos

Tabela 6 Média e desvio padrão da relação área de intermetálicos por área total.

Tabela 7 Média e desvio padrão do potencial de circuito aberto da liga AA2024-T3 em NaCl 10 mM com diversas concentrações de Na₂SO₄

Tabela 8 Média e desvio padrão dos potenciais de pite e corrosão da liga AA2024-T3 em NaCl 10 mM com diversas concentrações de Na₂SO₄

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Corrosão por pites	2
2.1.1	Efeitos do ambiente e a química local	3
2.1.2	Potencial de pite	4
2.1.3	Efeito dos elementos de liga	10
2.2	Tratamento térmico e principais aplicações da liga AA2024-T3	13
2.2.1	Precipitados finos	15
2.2.2	Intermetálicos	15
2.2.3	Dispersóides	16
2.3	Papel dos intermetálicos na corrosão localizada de ligas de Al	16
2.4	Inibição da corrosão por pites	21
2.5	Química dos pites	22
2.6	Efeito dos íons sulfato	25
2.7	Etapas da corrosão por pite	26
2.7.1	Iniciação do pite	26
2.7.2	Pite metaestável	28
2.7.3	Crescimento do pite	30
2.7.4	Estabilidade do pite	31
3	Objetivos	33
4	Materiais e Métodos	34
4.1	Materiais 34	
4.1.1	Liga de alumínio	34
4.1.2	Soluções	34
4.2	Métodos 35	
4.2.1	Tratamento de superfície	35
4.2.2	Análise metalográfica	36
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrômetro de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)	36
4.2.4	Tratamento de imagens	37
4.2.5	Ensaio eletroquímico	37
5	Resultados e Discussões	40
5.1	Caracterização Microestrutural	40
5.1.1	Análise metalográfica	40
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	42
5.1.3	Tratamento de imagem	46
5.2	Ensaio eletroquímico	47
5.2.1	Ensaio de imersão	47
5.2.2	Potencial de circuito aberto	50
5.2.3	Ensaio de Polarização Potenciostáticas	52
5.2.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	54

6	Conclusões	55
7	Referências	56

1 Introdução

A liga de alumínio 2024-T3 é muito utilizada nas indústrias aeroespacial, de transporte e em aplicações estruturais, já que apresenta baixo peso e excelentes propriedades mecânicas além de uma resistência média à corrosão (AUGUSTO; FERNANDES, 2013).

O sulfato é um inibidor da corrosão por pites de alumínio em meios de cloreto, porém atua como intensificador da corrosão de pites pré-existentes (LEE; PYUN, 2000). Com isso cada vez mais vem se buscando entender a influência desses íons na corrosão de alumínio.

Dados referentes à corrosão de ligas de alumínio são difíceis de serem encontrados na literatura, assim estudos mais aprofundados sobre a resistência à corrosão e propriedades mecânicas dessa liga em diferentes meios e concentrações são cada vez mais necessários, justificando os objetivos deste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Corrosão por pites

A corrosão por pites – do inglês pit, que significa “poço” ou “cova”, é uma forma de corrosão localizada onde a camada passiva protetora de materiais metálicos é rompida na presença de espécies agressivas, formando pequenas cavidades de pequena extensão e profundidade significativa frente à espessura do material. Esse tipo de corrosão pode ser chamado de puntiforme já que ocorre de maneira extremamente localizada, não atacando o material circundante. Geralmente, é resultado da formação de “ilhas” ativa-passiva em locais de pequena área (pontos) onde há o rompimento da camada passivadora do metal (BENSALAH, 2012).

A perda na passividade local da camada protetora é causada pela ação de halogênidos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) que tendem a provocar a dissolução local da camada de óxido passiva. Isso produz uma pequena área anódica ativa circundada por uma enorme área passivada, onde passa a ocorrer intensa corrosão localizada (BENSALAH, 2012).

O pite tem a forma de um buraco, geralmente com o diâmetro menor que a profundidade. O crescimento do pite, geralmente, é no sentido da gravidade, razão pela qual as superfícies deitadas são as mais atacadas ((FONTANA, 1986).

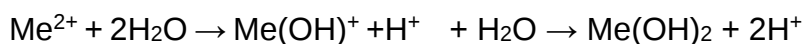
O potencial para que ocorra o rompimento da passividade superficial é um parâmetro essencial nesse processo, considerando-se as mudanças da polarização anódica do metal e da camada passiva pela ação dos haletos (FONTANA, 1986).

2.1.1 Efeitos do ambiente e a química local

Diversos autores estudaram o estágio de iniciação do pite em alumínio puro em soluções contendo íon cloreto (LEE; PYUN, 2000; REHIM; HASSAN; AMIN, 2002; 2004). O cloreto é um dos agentes mais comuns na corrosão por pites, formando ácidos fortes e soluções nas quais a grande maioria dos cátions metálicos possui elevada solubilidade (GALVELE, 1981). Além disso, seu tamanho relativamente pequeno resulta em alta difusividade, motivo pelo qual íons cloreto possuem elevada capacidade de interferir na camada passiva (FRANKEL, 1998).

De acordo com Frankel (1998), a presença de agentes oxidantes em um ambiente contendo cloreto é extremamente prejudicial, e intensifica ainda mais a corrosão localizada. A corrosão por pites é considerada autocatalítica, já que quando um pite começa a crescer, as condições desenvolvidas dentro do pite são tais que propiciam o seu crescimento. As reações eletroquímicas anódicas e catódicas que compreendem a corrosão ocorrem separadas no espaço durante a formação do pite. A região da cavidade é pobre de reagente catódico (por exemplo, oxigênio), o que desloca a maior parte da reação catódica para a superfície que é rica em reagente. À medida que a reação ocorre o pite fica enriquecido em cátions metálicos e então ânions, como cloreto, migram até o pite para manter a neutralidade de carga.

Equação 1



O pH no interior do pite diminui devido à hidrólise de cátions à ausência de uma reação catódica local (Equação 1). O ácido clorídrico produzido no pite é agressivo para a maioria dos metais e tende a propagar o crescimento dos pites (FRANKEL, 1998)

2.1.2 Potencial de pite

O potencial de pite é o potencial no qual a composição da solução no interior do pite é tal que o filme passivo no interior do pite se torna instável e ocorre uma dissolução estável das ligas (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992).

Natishan et al. (1986) assumiram que a etapa controladora da corrosão por pites é a adsorção de íons na superfície da liga, nesse trabalho, mostrou-se que o potencial de pite de muitos metais em solução de 1 M NaCl está relacionado com o ponto de carga zero (pH_{zch}) dos óxidos hidratados dos respectivos metais (Ta, Ti, Zr, Cu, Fe, Al, Zn, Mg). O potencial de pite cresce com o decréscimo de pH_{zch}. Portanto, a corrosão por pite pode ocorrer quando a camada de óxido está carregada positivamente, permitindo a absorção de Cl⁻ na sua superfície.

Como apresentado pela Figura 1 e Figura 2 verifica-se uma correlação entre a solubilidade dos óxidos metálicos com o seu potencial de pite.

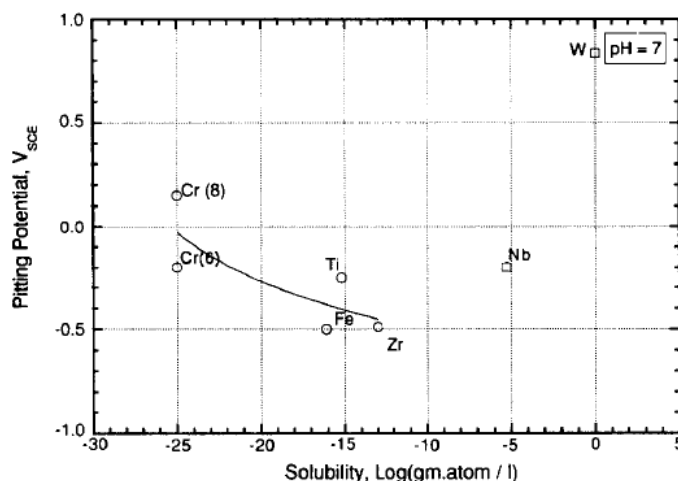


Figura 1 Potencial de pite para ligas de Al fora do equilíbrio em soluções de cloreto vs a solubilidade do óxido hidratado dos elementos de liga em pH 7.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**
(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

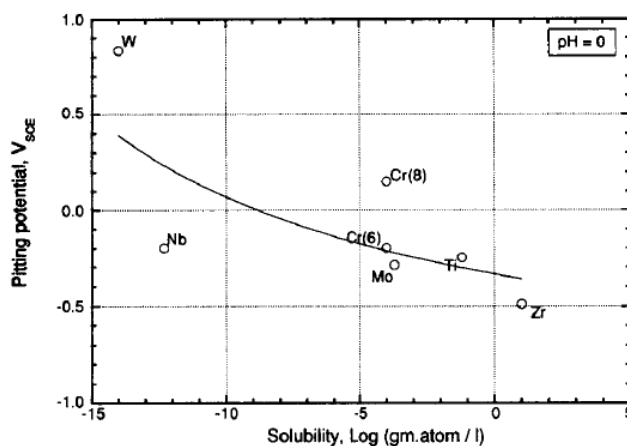


Figura 2 Potencial de pite para ligas de Al fora do equilíbrio em soluções de cloreto vs a solubilidade do óxido hidratado dos elementos de liga em pH 0.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**
(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

Quanto menor a solubilidade do óxido protetor maior é o potencial de pite, pois um potencial anódico muito maior deve ser aplicado para que o pH da célula oclusa diminua a ponto de começar a dissolução do óxido. Por exemplo, no caso das ligas de Al-Cr, a formação do pite ocorre perto do potencial de pite do Al puro, mas não cresce pois se forma CrOOH ou Cr_2O_3 estável que cobre o pite e impede

o seu crescimento. À medida que o potencial aplicado aumenta, ocorre a dissolução de Al, diminuindo o pH a ponto de os óxidos estáveis começarem a dissolver, o que possibilita o crescimento do pite (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992).

A correlação entre o potencial de pite e a solubilidade de ligas contendo Mo e W, por outro lado, apresenta um desvio em relação à correlação obtida para as outras ligas. As solubilidades de Mo e W são maiores a pH 7 do que a 0, ou seja, mesmo com o aumento do potencial anódico, os óxidos dessas ligas permanecem estáveis, aumentando sua resistência à corrosão por pite (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992). Assumindo que a etapa determinante da concentração de espécies no interior do pite seja a etapa de transporte, pode-se calcular a quantidade dessas espécies empregando equações de difusão. (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

A densidade de corrente local mínima necessária para estabilizar um pite depende do tamanho do defeito na superfície em que ocorrerá sua nucleação. O produto (matemático) da densidade de corrente mínima (i) e o tamanho do defeito (x) causará a diminuição do pH na oclusão, levando à dissolução do filme passivo. O potencial de pite é aquele que permite uma dissolução estável ativa no defeito. Quanto menor o pH crítico maior é o valor de $x * i$ (GALVELE, 1976).

De acordo com Galvele (1976), o defeito do filme de óxido serve como caminho para a difusão dos íons, causando a aglomeração desses. Pelas técnicas de difração (CARTER; DONALD; SASS, 1980) foi possível medir o tamanho do contorno de grão do Al_2O_3 , que é de 8,5 nm. Os diâmetros do íon cloreto e da molécula de água são 0,36 e 0,31 nm, respectivamente. Portanto, pode-se

considerar que o íon cloreto e a molécula de água conseguem penetrar nos defeitos do filme passivo com facilidade e atingir a superfície do metal. O fato de espécies químicas maiores como CrO_4^{2-} , PO_4^{2-} (RABBO; RICHARDSON; WOOD; JACKSON, 1976), e MoO_4^{2-} (SHAW; DAVIS; FRITZ; OLVER, 1990) também serem incorporados na superfície do metal indica que o material é muito defeituoso. A existência de defeitos é condição necessária para a nucleação de pites. Portanto, o potencial de pite dependerá das dimensões do defeito na superfície do metal.

A homogeneidade e o refinamento da estrutura cristalina também influenciam no potencial de pite (caso do Al-Cr e Al-Ta) (DAVIS; MOSHIER; FRITZ; COTE, 1990; INTURI; SZKLARSKASMIALOWSKA, 1993). Outra prova de que o potencial de pite depende das dimensões dos defeitos são os valores de potencial crítico para nucleação do pite (E_{np}) 300mV maior para filmes de alumínio depositado por pulverização catódica (40 nm) do que Al convencional (tamanho de grão 44 μm). Espera-se que Al com grãos mais finos gerem defeitos menores do que o Al convencional (INTURI; SZKLARSKASMIALOWSKA, 1993).

Presume-se que mesmo na região de potencial passivo, os íons de cloreto e as moléculas de água alcancem a superfície do metal através dos defeitos da camada de óxido e reajam com o Al^{3+} , produzindo uma camada de óxido com composição diferente da original, ao passo que as reações de hidrólise produzem H^+ (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992).

As Figura 3, Figura 4 e Figura 5 evidenciam a existência de uma correlação entre a solubilidade de um óxido e seu pH_{Zch} . A solubilidade também depende do pH da solução. Para os óxidos solúveis em soluções ácidas, quanto maior o valor

de pH_{zch} , maior é a sua solubilidade em soluções de pH entre 0 e 7 e quanto menor o pH_{zch} maior é a solubilidade em soluções neutras. As composições dos filmes de óxidos formados sugerem que não é a adsorção do Cl^- que determina o potencial de pite mas sim a solubilidade dos óxidos nas soluções de pite (por exemplo, falta de W no filme de óxido da liga Al). O potencial de pite depende também do pH_{zch} (Figura 6).

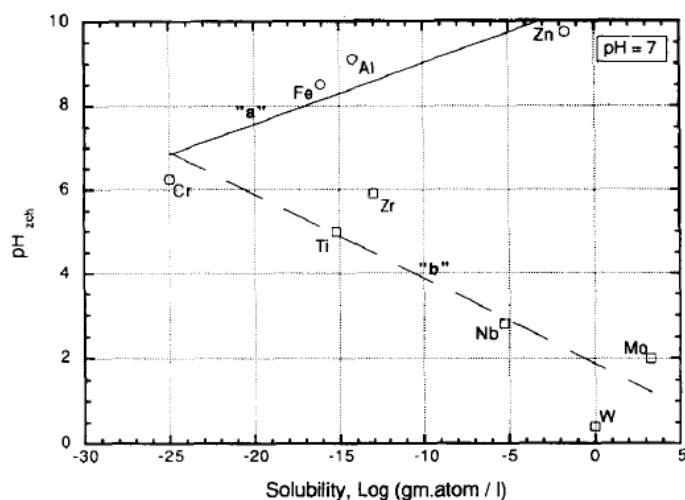


Figura 3 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 7.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**

(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

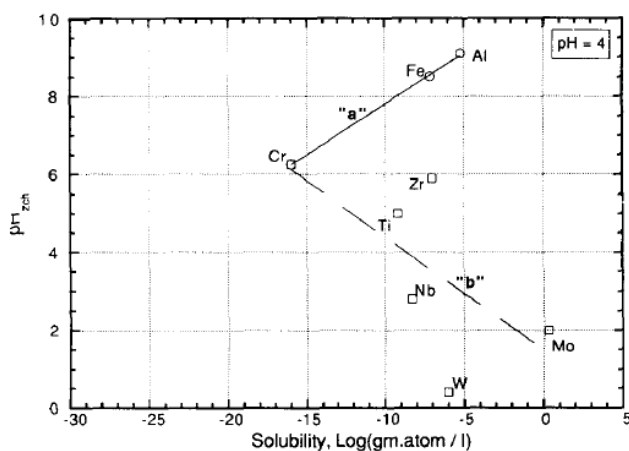


Figura 4 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 4.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**

(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

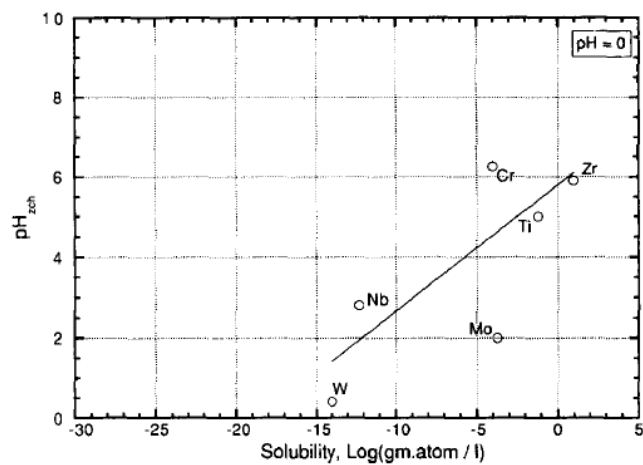


Figura 5 pH do ponto de carga zero para óxidos hidratado de elementos de liga vs a solubilidade do óxido hidratado de elementos de liga em pH 0.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**

(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

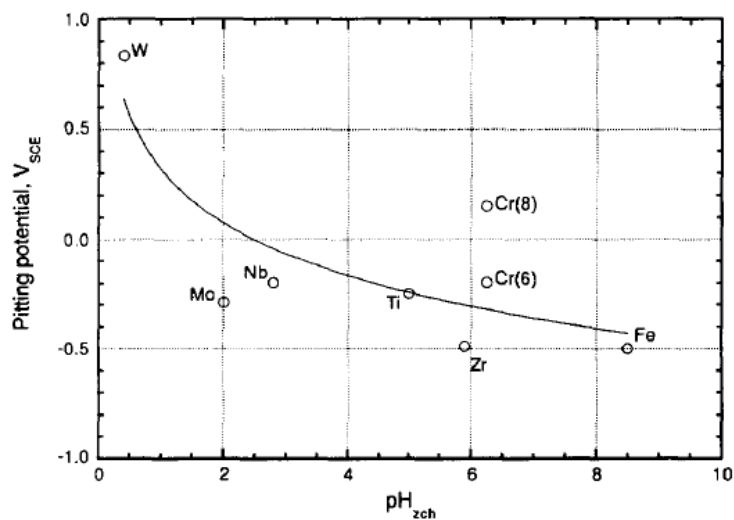


Figura 6 Potencial de pite para ligas de Al em não-equilíbrio em soluções de cloreto vs pH_{zch} do óxido hidratado do elemento de liga.

Fonte: Extraído de **Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys**

(SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992)

2.1.3 Efeito dos elementos de liga

Alumínios comercialmente puros, tais como 1050 e 1100, são muito dúcteis no estado recozido e têm como aplicações: equipamentos para indústrias alimentícias, químicas, bebidas, trocadores de calor e utensílios domésticos. A liga 1350, alumínio 99,5% de pureza, com condutibilidade mínima de 61% IACS é utilizada em barramentos elétricos e peças ou equipamentos que necessitem de alta condutibilidade (AUGUSTO; FERNANDES, 2013).

A liga de alumínio 2024 (AA2024), cuja composição nominal é mostrada na Tabela 1, é uma liga de AlCu. Suas características são: elevada resistência mecânica, alta ductibilidade, média resistência à corrosão e boa usinabilidade. (AUGUSTO; FERNANDES, 2013) A influência de variáveis como o tamanho da amostra, a classificação empregada e a técnica de resolução tornam incerta a determinação exata da composição das fases presentes na liga de alumínio 2024-T3 (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY et al., 2009).

Tabela 1 Composição nominal da liga de alumínio 2024-T3

Teor % (m/m)	Al	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Outros, total	Si	Fe	Cr	Outros, cada
Mín.	90,7	3,8	1,2	0,3							
-	-	-	-	-	0,25	0,15	0,15	0,5	0,5	0,1	0,05
Máx.	94,7	4,9	1,8	0,9	máx	máx	máx	máx	máx	máx	máx

Fonte: Adaptado de (THE ALUMINUM ASSOCIATION, Revised 2001)

As ligas de alumínio das séries 2XXX e 7XXX são amplamente utilizadas pela indústria aeroespacial devido à ótima combinação de propriedades mecânicas (resistência à tração) e físicas (densidade). Elas são formadas pela adição de elementos de liga, tais como silício, cobre, manganês, magnésio,

cromo, zinco, ferro etc. Esses elementos (metais) se dissolvem no alumínio fundido e passam a fazer parte da rede cristalina com os átomos de alumínio. Como a quantidade desses elementos em solução sólida maiores é maior a altas temperaturas, no resfriamento do metal tende a ocorrer precipitação do excesso de elementos de liga, formando partículas duras de precipitados finos, tais como CuAl_2 ou Mg_2Si . Esses agregados endurecem ainda mais a liga pois enrijecem a rede cristalina. (AUGUSTO; FERNANDES, 2013)

As ligas de alumínio tratadas termicamente podem apresentar aproximadamente 700 MPa de resistência à tração (AUGUSTO; FERNANDES, 2013).

As chamadas ligas tratáveis termicamente correspondem àquelas ligas que têm sua resistência aumentada por têmpera e/ou tratamento térmico (envelhecimento), que pode ocorrer mesmo à temperatura ambiente. As ligas de alumínio tratadas termicamente podem apresentar aproximadamente 700 MPa de resistência à tração (AUGUSTO; FERNANDES, 2013).

A resistência à corrosão dos metais depende das propriedades químicas, físicas e mecânicas do filme protetor. A resistência à corrosão do aço inox, por exemplo, está relacionada com a presença de óxido de cromo em sua superfície (HORVATH; UHLIG, 1968).

O alumínio é um metal muito reativo e a adição homogênea de elementos de liga metálicos, com exceção de Mg e Zn, resulta em um aumento do potencial de pite. (DAVIS; MOSHIER; FRITZ; COTE, 1990; FRANKEL; RUSSAK; JAHNES; MIRZAMAANI et al., 1989; MOSHIER; DAVIS; AHEARN; HOUGH, 1986; 1987; MOSHIER; DAVIS; COTE, 1989). O potencial de pite da liga binária Al-Cu

aumenta com a concentração do Cu na solução sólida (MULLER; GALVELE, 1977). Como o equilíbrio da solubilidade no alumínio de muitos metais é extremamente pequeno, outras adições de elemento de liga tendem a gerar partículas intermetálicas de segunda fase. Todavia, usando técnicas de preparação como deposição física de vapor (pulverização catódica, por exemplo) é possível fazer ligas de Al homogêneas com uma ampla gama de composições. Ligas de Al depositadas por pulverização catódica apresentaram grandes aumentos no potencial de pite (DAVIS; MOSHIER; FRITZ; COTE, 1990; FRANKEL; RUSSAK; JAHNES; MIRZAMAANI et al., 1989; MOSHIER; DAVIS; AHEARN; HOUGH, 1986; 1987; MOSHIER; DAVIS; COTE, 1989).

Experimentos feitos com ligas de Al-X (em que X é Cr, Ta, Mo, W, Zr) mostram que a presença do elemento ligante aumenta a resistência à corrosão por pite (CARTER; DONALD; SASS, 1980; DAVIS; MOSHIER; FRITZ; COTE, 1990). Para as ligas de Al-Cr, Al-Mo e Al-Ta foi proposto que a melhora da passividade foi causada pelos solutos oxidados (MoO_4^{2-} , CrOOH , ou Ta_2O_5), que fez com que o filme passivo ficasse mais resistente ao ataque de cloreto devido à repulsão eletrostática ou a modificação da estrutura do óxido (CARTER; DONALD; SASS, 1980). O Al-W teve suas propriedades melhoradas devido à interação sinérgica entre W e Al_2O_3 hidratado, o que resultou na formação de uma camada de óxido mais estável na região de interface metal-óxido. Em resumo, o mecanismo geral é o de formação de uma camada mais protetora de filme passivo na superfície do metal (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992).

Os estudos de Davis e colaboradores mostraram ainda que a concentração do soluto na camada de óxido depende do potencial aplicado, aumentando por um fator de 5 do potencial de circuito aberto até o potencial de pite (DAVIS;

MOSHIER; LONG; BLACK, 1991). Entretanto, para as ligas de Al-W, apenas em potenciais anódicos muito altos, pequenas concentrações de WO_3 foram encontradas no filme superficial (DAVIS; MOSHIER; LONG; BLACK, 1991). De acordo com esses estudos, o filme de Al-Zr, que é mais grosso que os filmes de Al-W e Al-Ta, é menos efetivo em bloquear o transporte de cloreto e oxigênio para a superfície de Al.

Os elementos de liga podem causar o aumento do Enp do Al, quando o óxido do elemento de liga é menos solúvel em solução ácida do que o metal matriz (por exemplo, óxidos de Cr e W), ou o decréscimo do Enp, quando o óxido do elemento de liga é mais solúvel do que a matriz em solução ácida (SZKLARSKASMIALOWSKA, 1992).

2.2 Tratamento térmico e principais aplicações da liga AA2024-T3

Tratamento térmicos consistem de operações de aquecimento e resfriamento que visam alterar as propriedades mecânicas, a microestrutura ou o estado de tensões do material. Para o alumínio, o uso do termo é restrito às operações que aumentam a resistência e/ou a dureza do material. Essas ligas são chamadas de ligas “tratáveis termicamente”, fazendo uma distinção das ligas que não apresentam um aumento significativo da resistência após a operação de aquecimento e resfriamento (“não-tratáveis termicamente”) (ALLOYS, 1981).

Incrementos na resistência podem ser obtidos pela laminação a frio e alongamento adicional nas ligas de alumínio. Para as ligas não tratáveis termicamente, sendo elas, as ligas 1xxx, 3xxx, e 5xxx, o aumento da resistência mecânica ocorre pelo controle microestrutural como o ajustamento do tamanho de grão e da textura cristalográfica. Nas ligas tratáveis termicamente, como as ligas

2xxx, 6xxx e 7xxx, a melhora da resistência ocorre devido ao fenômeno de precipitação (RADHAKRISHNAN; SARMA; DAVIES, 2003). As têmperas obtidas nessas operações seguidas de envelhecimento natural (sem precipitação no tratamento térmico) são classificados como têmpera tipo-T3 (ALLOYS, 1981).

A liga de alumínio 2024-T3 (AA2024-T3) é utilizada na indústria aeronáutica (estruturas de aeronaves), indústria de transportes (rodas de caminhão) e para aplicações estruturais como parafusos e rebites (ASM, 1979), devido .

As propriedades mecânicas de uma liga de alumínio podem ser melhoradas pela presença de precipitados. O endurecimento por precipitação por dispersão de partículas finas ou o controle da estrutura do grão pela presença de dispersóides, atuam favoravelmente na melhoria dessas propriedades. Por outro lado, partículas de segunda fase (intermetálicos não-solúveis), como partículas contendo ferro ou silício, limitam a vida de fadiga ou a resistência das ligas, atuando de forma desfavorável em relação ao controle e propriedades (DESCHAMPS, 2003).

Partículas intermetálicas podem ser agrupados como partículas intermetálicas grosseiras e precipitados finos. Nas ligas de Al, as partículas intermetálicas grosseiras se formam durante o processo de solidificação, enquanto os precipitados finos, incluindo precipitados endurecidos na matriz e precipitados formados no contorno de grão, se formam durante o processo de envelhecimento. Segundo Hatch (RAO; RAO, 2004), o tipo e a composição dos intermetálicos varia com a composição e o tratamento térmico da liga de Al.

2.2.1 Precipitados finos

Os precipitados finos se formam durante o processo de envelhecimento natural ou a baixas temperaturas de solução sólida supersaturada. Podem ter forma de esferas, agulhas, placas, ripas, entre outros (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005). O tamanho pode variar da escala de Angstroms para frações de micrômetros. Pode ser fácil de se identificar o efeito sobre o comportamento corrosivo, quando estão concentrados em contornos de grão ou difícil, quando dispersos homogeneamente (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005). Alguns dos elementos de liga que causam precipitação em ligas de alumínio são: Cu, Mg, Si, Zn e Li. Os principais precipitados são: $MgZn_2$, Mg_2Al_3 , Al_2Cu e $Al_{33}Zn_{49}$.

2.2.2 Intermetálicos

Também chamados de partículas constituintes, são comparativamente maiores (décimos de micrometros até 10 micrometros) e com formato mais irregular. São formados na solidificação e não são dissolvidos por processos termomecânicos subsequentes. Frequentemente, essas partículas são formadas por diferentes cristais de intermetálicos ou tipos de componentes. Os elementos encontrados nos constituintes, dentro outros, são: Cu, Fe, Si, Mn e Mg. Os intermetálicos comumente encontrados são: Al_3Fe e Al_7Cu_2Fe (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005). Segundo os estudos de Buchheit et al (BUCHHEIT; GRANT; HLAVA; MCKENZIE et al., 1997), o diâmetro médio dessas partículas é de aproximadamente 4 μm e 3 μm de desvio padrão. Não foram encontradas diferenças na forma geométrica das partículas detectadas em planos ortogonais diferentes (longitudinal, transversal e frontal). A partir de ensaios de EDS, a maioria das partículas detectadas continha exclusivamente Al, Cu e Mg. Por meio

de métodos empíricos, a partir das amostras de EDS e relações entre os elementos de Cu/Mg e Mg /Si eles determinaram a presença de Al_2CuMg e fase S. Não foram encontradas partículas de fase θ , Al_2Cu . Para a faixa de composição, como da liga 2024, a formação da fase θ durante a solidificação ou o tratamento térmico da solução é possível, mas a razão de θ para S é muito pequena em ligas de Al-Cu-Mg nas quais a razão Cu:Mg vai de 4:1 até 1,5:1. A razão de Cu:Mg para a liga 2024 pode variar de 4:1 para 2:1. A fase S constituiu aproximadamente 60% da população das partículas por número e cobriu 2,7% da superfície total da liga (BUCHHEIT; GRANT; HLAVA; MCKENZIE et al., 1997).

2.2.3 Dispersóides

São partículas pequenas que contém elementos de liga insolúveis no alumínio. O seu tamanho varia de 0,05 a 0,5 micrometros. Dentre os formadores de dispersóides, os mais comuns são: Cr, Ti, Zr e Mn. São passivos em meios onde as ligas de alumínio comumente são utilizadas, com exceção do caso em que há concentração de Mn no dispersóide. São formados a altas temperaturas e são usadas para controlar o tamanho de grão e comportamento de recristalização, quando são dispersos homogeneamente. Alguns exemplos de dispersóides incluem Al_3Ti , Al_6Mn , $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al_3Zr (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005).

2.3 Papel dos intermetálicos na corrosão localizada de ligas de Al

As ligas de Al-Cu-Mg como a AA2024-T3 possuem intermetálicos grosseiros primários como o Al_2Cu (θ), Al_2CuMg (S) e $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2(\text{Fe Mn})_3$ (GAO; FENG; WEI, 1998; WEI; LIAO; GAO, 1998) e precipitados finos de Al_2CuMg . As partículas grosseiras mencionadas acima podem ainda ser divididas em dois

grupos: partículas ativas e nobres em relação à matriz de Al. Al_2Cu e $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2(\text{Fe Mn})_3$ são nobres em relação à matriz, enquanto que Al_2CuMg é ativo em relação à matriz (RAO; RAO, 2004).

Os estudos de Boag et al. (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY et al., 2009) indicam que a “densidade” de partículas de intermetálicos na liga de alumínio 2024-T3 é de aproximadamente 271000 partículas/ cm^2 , o que corresponde à 2,83% da área total. Foram encontradas 82000 fases presentes em aproximadamente 18000 partículas intermetálicas. A distribuição dos intermetálicos encontrados por Boag et al. (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY et al., 2009) se encontra na Figura 7 e as composições dos intermetálicos na Tabela 2.

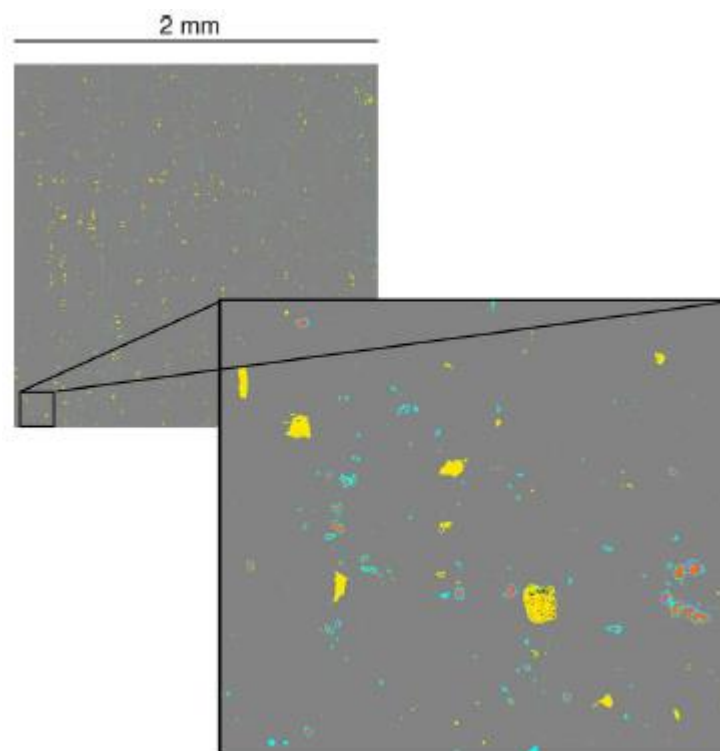


Figura 7 Imagem cobrindo 2 x 2 mm da superfície polida de AA2024-T3 (topo-esquerdo), região ampliada mostrando o mapa em maior magnitude (baixo-direito)

Fonte: (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY et al., 2009)

Tabela 2 Composição nominal em porcentagem atômica dos elementos nas fases.

Atribuição de fase ^a	Código de cor	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Matriz Al	Cinza	96	2	1	0	0	0
Al ₂₀ (Cu,Fe,Mn) ₅ Si(Al ₈ Fe ₂ Si)	Amarelo	77	5	0	5	10	4
Periferia	Ciano	81	12	4	0	0	0
Al ₁₀ (Cu,Mg)	Verde	90	7	2	0	0	0
(Al,Cu) ₉₃ (Fe,Mn) ₅ (Mg,Si) ₂	Verde Claro	61	20	15	0	0	0
Al ₂ CuMg (Fase S)	Malva	61	20	15	0	0	0
Al ₂ Cu (Fase θ)	Laranja	70	27	0	0	0	0
Al ₇ Cu ₂ Fe	Oliva	70	18	0	1	6	0
Al ₃ (Cu,Fe,Mn)	Marrom	73	11	0	4	10	1

a Atribuições de fases foram feitas onde houve uma boa correlação com as fases conhecidas.

b Porcentagens atômicas abaixo de 1 % at. foram arredondadas para zero.

Fonte: Elaborada pelo autor com base em (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009)

Segundo (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009), as partículas que contém Mg, Al e Cu como principais constituintes podem ser consideradas como anódicas em relação à matriz, o que constitui aproximadamente 40% do número total de partículas intermetálicas, portanto, as partículas remanescentes, que representam 60% do número total de intermetálicos, são catódicos em relação à matriz. Além disso, os autores (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009) concluíram que a densidade de partículas variava quando a região o mapa com 2 x 2 mm era dividido em 4, 16, 64 ou 256 regiões, sendo que quanto maior a partição, maior era o desvio da densidade de intermetálicos em relação à região de 2 x 2 mm. A relação entre ânodo e cátodo também alterou significativamente, pois as partículas anódicas eram distribuídas mais uniformemente que as partículas catódicas.

Os autores concluíram também que a classificação baseada no formato só pode realmente ser distinguida entre partículas do tipo Al₂₀(Cu,Mn,Fe)₅Si e o resto das partículas intermetálicas e não pode ser usado como um parâmetro para avaliar se uma partícula é catódica ou anódica.

As distribuições do tamanho de partícula para cada fase resultou em sua maioria em partículas menores que 5 μm , com exceção de Al_2CuMg , Al_2Cu , $\text{Al}_{10}(\text{Cu,Mg})$ e $\text{Al}_{20}(\text{Cu,Fe,Mn})_5\text{Si}$, que apresentaram um número significativo de partículas maiores que esse intervalo. (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY et al., 2009).

Os pites formados nas ligas de Al são tipicamente associados às partículas intermetálicas. (KOWAL; DELUCCIA; JOSEFOWICZ; LAIRD et al., 1996; RYNDERS; PAIK; KE; ALKIRE, 1994) Como mencionado na sessão anterior (2.1.3), as adições de Cu em Al resultaram em melhorias na resistência ao pite quando o Cu estava em solução sólida. No entanto, quando partículas de fases intermetálicas (Al_2Cu) se formaram, a resistência ao pite voltou a diminuir para a faixa de Al ligado com pouco Cu (MULLER; GALVELE, 1977). A microsegregação de impurezas de Cu e Fe nos contornos de grão em Al de alta pureza foi suficiente para aumentar a tendência à corrosão por pite em circuito aberto (BOND; BOLLING; DOMIAN; BILONI, 1966). A diminuição do potencial de pite com a formação de fases tem sido explicada pela existência de uma região empobrecida em Cu perto das partículas (MULLER; GALVELE, 1977). Esta região teria um potencial de pite menor, então os pites tenderiam a se formar lá primeiro.

Em relação ao papel das partículas intermetálicas, tem sido sugerido que os pites nucleiam na periferia das partículas nobres em ligas de Al durante a exposição a solução de cloreto. É consenso que as partículas intermetálicas contendo metais mais nobres em relação ao Al, como Fe ou Cu, ajam como cátodos, dando suporte à redução de oxigênio. Como resultado, o alto pH do ambiente local é estabelecido com as partículas nobres, o que causa uma fissura na matriz de Al devido à dissolução alcalina. O ataque alcalino deve então de

algum modo trocar para ataque ácido para resultar em um pite estável, que requer um ambiente ácido (RAO; RAO, 2004).

Os estudos eletroquímicos em Al_2Cu conduzidos por Mazurkiewicz e Piotrowski (MAZURKIEWICZ; PIOTROWSKI, 1983) mostraram que o Al_2Cu sofre dissolução para formar íons de Al e Cu em potencial de circuito aberto e sob polarização anódica em soluções de sulfato. Os íons de Cu também foram encontrados nos experimentos feitos com Al_2Cu em Eletrodos Rotatórios de Disco-Anel (RRDE) tanto sob polarização catódica como sob polarização anódica em solução de cloreto.

O potencial de corrosão da partícula Al_2CuMg (fase S) em solução de cloreto é -0.92 V SCE. Essa fase é ativa em relação à matriz e age como um ânodo, sendo susceptível à dissolução quando exposta a uma solução ácida ou de cloreto. Buchheit e colaboradores, (BUCHHEIT; BOGER; CARROLL; LEARD et al., 2001; BUCHHEIT; GRANT; HLAVA; MCKENZIE et al., 1997; BUCHHEIT; MARTINEZ; MONTES, 2000; BUCHHEIT; MONTES; MARTINEZ; MICHAEL et al., 1999) estudaram o comportamento eletroquímico da fase S (Al_2CuMg) na forma sintetizada e fases reais em AA2024-T3 e mostraram que a fase S dá suporte às reações anódica e catódica de cinética rápida e rapidamente ocorre uma dissolução seletiva de Mg e Al sob polarização anódica e catódica. A dissolução dos elementos ativos da fase S deixa remanescentes enriquecido em Cu, que é catódico em relação à matriz e, portanto, causa fissura pela dissolução alcalina e então ocorre a corrosão por pites na fase S lixiviada. Eles propuseram também que a decomposição do remanescente rico em Cu da fase S resulta na liberação de Cu e redistribuição, o que acelera ainda mais a corrosão das ligas de Al. Essas hipóteses foram confirmadas nos experimentos com partículas S

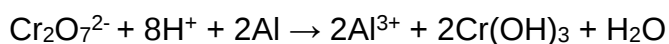
usando RRDE. Em resumo, os elementos de liga e as várias partículas intermetálicas possuem um papel importante nas propriedades de corrosão das ligas de Al (RAO; RAO, 2004).

2.4 Inibição da corrosão por pites

A corrosão por pites pode ser inibida por alguns métodos comumente usados para reduzir a corrosão em geral. Todos os fatores descritos nas sessões anteriores podem ser utilizados para mitigar a corrosão por pites: ambiente, composição, estrutura da liga e potencial. Compostos químicos inorgânicos como sulfatos, nitratos, cromatos e molibdatos inibem a corrosão quando são adicionados à solução corrosiva. Sulfatos podem agir simplesmente fornecendo o eletrólito, o que reduz a migração de Cl^- para dentro do pite. Foi sugerido por deWexler e colaboradores (1974) que nitratos podem reduzir os pites em Al, consumindo prótons e então aumentando o pH. Os outros podem ser adsorvidos nos sítios ativos ou reduzir a cinética do crescimento do pite.

As ligas de Al com alta resistência, que são susceptíveis à corrosão por pite devido à influência do Cu contido nas partículas intermetálicas, são frequentemente protegidas usando um sistema de revestimentos. O sistema de revestimento padrão emprega uma camada de cromato coberta por um revestimento de pintura orgânica. O primeiro revestimento deve conter pigmentos de cromato para proteção prolongada contra a corrosão. O revestimento de conversão de cromato é um filme óxido de Al-Cr formado por imersão dentro de um banho contendo cromato no qual a seguinte reação ocorre (EDELEANU; EVANS, 1951; KENDIG; DAVENPORT; ISAACS, 1993).

Equação 2 Reação da formação do revestimento de conversão de cromato



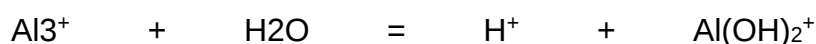
O revestimento de conversão de cromato também contém uma quantidade de íons cromatos não reduzidos. Considera-se que o cromato retido no revestimento é crítico para a capacidade de autorregeneração (EDELEANU; EVANS, 1951; KENDIG; DAVENPORT; ISAACS, 1993). Amostras revestidas de cromato com risco no substrato e exposto a um ambiente corrosivo como um spray de sal geralmente não exibirá uma corrosão severa no risco. Essa proteção é considerada como resultado da dissolução do cromato do revestimento no ambiente local, que acaba bloqueando a reação de dissolução do Al pela redução da reação que ocorre quando o revestimento se forma, Equação 2. O pigmento de cromato primeiramente deve agir da mesma maneira para proteger a área com risco. Devido à natureza carcinogênea do cromato, consideráveis esforços têm sido realizados para desenvolver sistemas de proteção eficientes e ambientalmente corretos (FRANKEL, 1998).

2.5 Química dos pites

É amplamente comprovado na literatura que dentro dos pites de Al existem camadas de sais, seja durante a nucleação do pite e no primeiro estágio do crescimento do pite, seja durante um período posterior do crescimento do pite. A dissolução do produto de corrosão MeCl_x (Me = Mg, Zn, Al, Fe, Ni e Zr) forma um sal sólido nos pites. Acredita-se que o filme de sal estabilize o pite. Todavia, a composição da camada de sal não é totalmente conhecida. Na literatura dois tipos diferentes de sal de pite são mencionados: Cloreto de alumínio (AlCl_3) e oxiclreto de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$. Dependendo do tipo de sal, diferentes pHs na solução dentro do pite podem ser esperado (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

No caso da presença do cloreto de alumínio (AlCl_3) o pH deve ficar em torno de 1, pois o pH do AlCl_3 saturado é -0.3 (VERMILYEA, 1971). Por outro lado, a solução saturada de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ exibe um pH de 3 (VIJH, 1973). Uma sequência de reações ocorre, com rápidas ionização da superfície do Al, e hidrólise de Al^{3+} (HAGYARD; WILLIAMS, 1961).

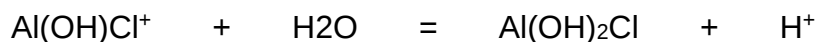
Equação 3 Reação de hidrólise do Al



Equação 4 Reação do Hidróxido de alumínio com cloreto



Equação 5 Formação de H^+ a partir de $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}^+$



O espectro do alumínio na Ressonância Magnética Nuclear da solução extraída de pites artificiais identificou $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ (WONG; ALKIRE, 1990). Esses tipos de componentes estão presentes durante a dissolução do Al em uma solução de cloreto (FOLEY; NGUYEN, 1982).

Os valores de pH medidos na solução dos pites de alumínio puro ficaram entre 3 e 4 usando um método de congelamento, enquanto o pH da solução longe do pite era 11 (WONG; ALKIRE, 1990). Estudos de pH em fissuras simuladas utilizando liga 7475-T651 em uma solução de 0,6M NaCl indicaram pH de 3 a 4 em uma parte da fissura, porém um pH = 8 foi identificado na região mais

profunda. O pH alcalino foi causado provavelmente pela ocorrência de ambas reações, anódica e catódica, dentro da fissura longa (8 cm) (ALAVI; COTTIS, 1987).

Diversos autores mediram o pH local perto de intermetálicos em soluções de cloreto aerada. Estudos de corrosão em inclusão de AlFe_3 usando microscopia de força atômica in situ mostraram que pites circulares são formados em volta de inclusões (RYNDERS; PAIK; KE; ALKIRE, 1994). O tamanho radial da vala era de uma ordem de magnitude acima da profundidade da vala. Foi descoberto que a aplicação do sobrepotencial na região de redução da água acelera o processo de dissolução. Mostrou-se que as inclusões ricas em Fe agem como sítios catódicos para a redução de oxigênio, gerando um alto pH local que inicia a corrosão por pites. Além disso, Nisancioglu e colaboradores (1990) foram os primeiros a sugerir que a dissolução do Al perto das partículas de AlFe_3 é resultado da alcalinização local. Pites alcalinos foram encontrados ao redor das partículas de AlFe_3 embora a alcalinização provavelmente tenha ocorrido também em outras partículas catódicas (NISANCIOGLU, 1990). Aparentemente os pites alcalinos se formam abaixo do potencial de pite e repassivam. Entretanto, o filme repassivado é fraco e propenso à nucleação de pite (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

Alodan e Smyrl (1998) usaram microscopia de fluorescência para investigar as mudanças topográficas e químicas durante a corrosão das ligas de alumínio. Eles reportaram que a solução de cloreto atacou o Al6061 através das inclusões de Mg, Si e Al em estágios iniciais, e que as inclusões dissolveram parcialmente e formaram produtos de corrosão. Durante a exposição à solução de cloreto, ocorreu dissolução seletiva de Mg. Com base nesses resultados e em um modelo matemático, eles concluíram que o pH não muda os sítios ativos. Entretanto, o pH

da solução não superficial foi consideravelmente baixo (pH 4) e pequenas mudanças em seu valor não foram notadas (ALODAN; SMYRL, 1998).

A maioria dos estudos observaram condições ácidas dentro das fissuras e pites. Entretanto, a solução alcalina dentro do pite formado ao redor de inclusões catódicas estava presente quando a reação catódica era de redução de oxigênio. Os pites alcalinos formam-se por meio de um mecanismo diferente (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

2.6 Efeito dos íons sulfato

Os efeitos da adição de íons sulfato na corrosão por pites em Al foram investigados em solução aquosa 0.001M NaCl como função da concentração do íon SO_4^{2-} utilizando experimentos de polarização potenciodinâmica, impedância e microbalança de cristal de quartzo (LEE; PYUN, 2000). A adição de íons SO_4^{2-} na solução de NaCl aumentou o potencial de pite (Epit) do Al e, simultaneamente, a densidade da corrente anódica em potenciais maiores que o Epit nas curvas de polarização. Isso indica que íons SO_4^{2-} impedem a iniciação do pite na superfície do Al quando abaixo do Epit, mas aumentam o crescimento dos pites pré-existent, o que foi validado por microscopia óptica. O trabalho de Lee e Pyun (LEE; PYUN, 2000) mostrou que os valores de resistência do filme exterior $R_{\text{out,ox}}$ de íons incorporados ao exterior do filme em soluções de cloreto contendo íons SO_4^{2-} foram muito menores que aqueles em soluções sem SO_4^{2-} obtidos pelo espectro de impedância medidos em potenciais abaixo do Epit. Baseado nesses resultados empíricos, Lee e Pyun sugeriram que íons SO_4^{2-} retardam a quebra do filme de óxido por incorporação de íons Cl^- , enquanto aceleram a dissolução de

Al por meio da formação instantânea de túneis no fundo dos pites pré-existentes depois da exposição da superfície acima do Epit (LEE; PYUN, 2000).

2.7 Etapas da corrosão por pite

2.7.1 Iniciação do pite

Como mencionado anteriormente, acredita-se que ânions agressivos como cloreto causam a ruptura do filme passivo, que ao atingir a concentração crítica causa ruptura das ligações da película passiva e forma uma região anódica localizada. Diversos modelos têm sido propostos para explicar a quebra do filme passivo ou a iniciação do pite (CHAO; LIN; MACDONALD, 1981; LIN; CHAO; MACDONALD, 1981; SATO, 1971; UHLIG, 1950; URQUIDI; MACDONALD, 1985). Os três principais modelos são o mecanismo de adsorção, o mecanismo de penetração e o mecanismo de ruptura de filme. Esses modelos foram detalhadamente revisados na literatura (FOLEY, 1986; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

O primeiro modelo (adsorção) propõe adsorção competitiva entre o ânion agressivo (geralmente Cl^-) e a espécie responsável pela passivação, esse mecanismo se baseia no fato de que a adição de ânions como sulfato e nitrato retarda o aparecimento de pites (SMIALOWSKA, 1986). Esta teoria enfatiza a importância da adsorção dos ânions agressivos como íons cloreto. Uma competição de adsorção entre íons cloreto e oxigênio poderá finalmente provocar o afinamento do filme.

O segundo mecanismo (penetração) propõe o aumento da condutividade iônica da película pela penetração do ânion absorvido através dos defeitos na

estrutura dessa, o que causa um aumento do campo elétrico para a saída dos cátions do metal, provocando o início do ataque local.(URQUIDI; MACDONALD, 1985). Esse modelo enfatiza a importância da penetração e migração do íon através do filme passivo. Macdonald e colaboradores (1981, 1985) desenvolveram um modelo de defeito pontual como um modelo modificado ou relacionado ao modelo de penetração.

O último modelo (ruptura) explica a nucleação do pite pela diminuição da força de coesão da película passiva pela adsorção do ânion, que enfraquece localmente a película passiva dando origem à nucleação do pite. Esse modelo atribui ao transporte das vacâncias catiônicas para a interface óxido/metal o controle da iniciação do pite ao invés da penetração do ânion.

O modelo de defeito pontual tem sido adequado a dados experimentais como potencial de pite e tempo de indução para a corrosão de pite de Al e suas ligas em haletos. Entretanto, esse modelo não explica o pite metaestável, e algumas hipóteses como o potencial do eletrodo e migração da vacância em campos elétricos muito elevados (na ordem de 10^6 a 10^7 V/cm) são suspeitos. O modelo de quebra do filme envolve a ruptura e reparo do filme passivo simultaneamente. Tensões mecânicas devido à eletroestricção e tensão superficial causam a ruptura do filme passivo. (RAO; RAO, 2004).

Em resumo, esses modelos abordam aspectos importantes da iniciação do pite como a adsorção de íons agressivos, penetração e migração dos íons e quebra do filme passivo induzido por tensões mecânicas. Apesar desses modelos terem algum suporte experimental, não há um modelo universal que descreva a corrosão em todos os sistemas metal/ambiente. De fato, a iniciação do pite é um

fenômeno complexo, de forma que a combinação desses modelos pode explicar o pite para um certo sistema de metal/ambiente (RAO; RAO, 2004).

2.7.2 *Pite metaestável*

Pites metaestáveis são pites que sobrevivem por tempos extremamente curtos, da ordem de segundos ou menos (Figura 8). Eles podem iniciar e crescer para tamanhos da ordem de microns em potenciais muito abaixo do Epit e também acima do Epit durante o tempo de indução anterior do início do pite estável. A Figura 8 mostra um transiente de corrente de pite metaestável típico em aços inoxidáveis, em solução de cloreto e quando aplicado um potencial anódico. A corrente cresce com o crescimento do pite metaestável seguida de um decréscimo acentuado devido ao processo de repassivação. Já que pites metaestáveis experimentam iniciação, crescimento, e repassivação, uma melhor compreensão desses três estágios para o pite estável pode ser obtida por meio do estudo do pite metaestável (RAO; RAO, 2004). O fenômeno do pite metaestável foi observado pela primeira vez em aço inoxidável no começo dos anos 1970 (PESSALL; LIU, 1971). Durante mais de 40 anos, o pite metaestável tem sido investigado sistematicamente pela análise da densidade de corrente de pite para pites metaestáveis individuais e métodos estocásticos para grupos de pites.

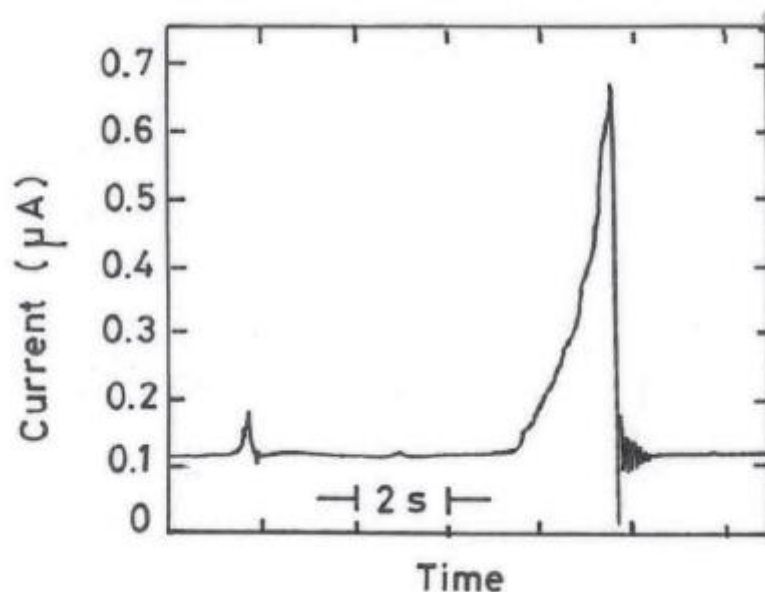


Figura 8 Transientes de pites metaestáveis observados no aço inoxidável 302 polarizado a 420 mV SCE em solução 0.1 M NaCl.

Fonte: Extraído de **Pitting Corrosion of Heat-Treatable Aluminum Alloys And Welds: A Review** (RAO; RAO, 2004)

Esses estudos detalhados mostram que o desenvolvimento inicial dos pites estáveis aparenta ser idêntico ao dos pites metaestáveis, e a probabilidade de ocorrência dos pites estáveis é diretamente correlacionada à frequência dos eventos de pites metaestáveis. Pites metaestáveis provavelmente repassivam quando ocorre a ruptura do revestimento poroso e o eletrólito no interior do pite é diluído.

Em contraste com a enorme quantidade de estudos em corrosão de aços inoxidáveis, não há uma quantidade significativa de estudos sobre a corrosão de Al ou suas ligas. Pride e colaboradores (1994) estudaram o pite metaestável no Al puro. Eles mostraram que o número de pites metaestáveis e o pico de corrente cresce com o aumento do potencial aplicado abaixo do Epit e a concentração do

cloreto. Uma transição crítica do pite metaestável para o pite estável em Al foi determinada nesses estudos (PRIDE; SCULLY; HUDSON, 1994).

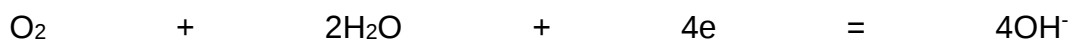
2.7.3 Crescimento do pite

Quando a película passiva é quebrada, ocorre uma reação anódica em que os íons do metal são liberados para a solução (Equação 6). Paralelamente, ocorre a reação de redução do oxigênio, que se encontra na superfície adjacente (Equação 7). O excesso de carga positiva Me^{+n} atrai íons cloreto para o interior do pite. A alta quantidade de Me^+Cl^- , leva à hidrólise, que é a formação de ácido clorídrico por meio da reação $Me^+Cl^- + H_2O = Me^+OH^- + H^+Cl^-$ o que diminui o pH local e causa mais dissolução e nova migração de Cl^- e mais acidificação. O crescimento do pite é causado pelo efeito galvânico, ou seja, pela formação de uma pilha na qual a superfície de pite é muito menor que a superfície catódica ao seu redor, e também pela sua natureza autocatalítica, em que a ocorrência da corrosão cria e permite condições suficientes e necessárias para a perpetuação da mesma.

Equação 6 Reação anódica



Equação 7 Reação de redução do oxigênio



Nem todo pite que nucleia cresce, tornando-se um pite estável, é comum ocorrer a repassivação de pites

Acima do potencial de pite, pites estáveis crescem a uma taxa que depende da composição da liga, ambiente local do pite e potencial no fundo do pite. Devido à natureza autocatalítica da corrosão por pite, o ambiente local do pite e o potencial no fundo é acentuado suficientemente para prevenir a repassivação.

2.7.4 Estabilidade do pite

Acredita-se que o ambiente local e a química do pite são muito importantes para o crescimento e a repassivação do pite. Dentre as várias espécies presentes dentro dos pites como cátions metálicos, hidróxidos de metal, Cl^- e H^+ , a acidificação dentro dos pites como resultado da hidrólise é geralmente reconhecida como o fator crítico (RAO; RAO, 2004). Galvele (1976 e 1981) calculou a acidificação em pites 1D, baseado na dissolução do metal, hidrólise, e transporte de massa e determinou que o produto $x.i$ (onde x é a profundidade do pite e i é a densidade da corrente mínima) é o valor crítico necessário para que ocorra a acidificação crítica dentro do pite para sustentar o crescimento do pite (Figura 10). Esse produto crítico pode ser usado para explicar o potencial de pite e potencial de repassivação, e determinar a densidade de corrente necessária para iniciar o pite e para sustentar o crescimento do pite no defeito de um dado tamanho no filme passivo como uma microtrinca. Apesar do fato de que para alguns metais, o fator de concentração de cloreto seja mais importante do que a acidificação, aqueles possuirão quase a mesma importância da acidificação. Assim, o valor crítico $x.i$ pode ser usado como critério para a estabilidade do pite (GALVELE, 1976; 1981). Williams e colaboradores (1994) correlacionaram a estabilização do pite com o pite metaestável e mostraram que a relação de

corrente de pite sobre o raio do pite ($I_{\text{pit}}/r_{\text{pit}}$) para pites metaestáveis formados em aços deve exceder $4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ para que ocorra o crescimento estável.

Durante o crescimento do pite, com a passagem de elevadas correntes, um filme de sal pode se formar na superfície do pite devido à saturação das espécies iônicas. Para pites de Al em solução de cloreto, esse filme de sal foi considerado como cloreto de alumínio (AlCl_3) ou oxi-cloreto de alumínio como $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ de acordo com a medida do pH e possível processo de hidrólise (FOLEY; NGUYEN, 1982; FOROULIS; UHLIG, 1965; VERMILYEA, 1971; VIJH, 1973). Após a precipitação do filme de sal, como descrito acima, o crescimento do pite passa a ser controlado pelo transporte de massa. O filme de sal pode melhorar a estabilidade do pite agindo como reserva de espécies iônicas que podem dissolver para dentro do pite para sustentar condições extremas de ambiente de pite como alta concentração de ácidos (RAO; RAO, 2004).

A distribuição de potencial em pites é outro fator importante para a estabilização do crescimento do pite. Quando a queda de IR é menor que o valor crítico, se a liga sofrer uma transição ativa/passiva no ambiente do pite, o crescimento do pite cessa devido à repassivação, (FRANKENTHAL; PICKERING, 1972; PICKERING, 1989). De fato, todos os fatores acima podem ser generalizados em termos da densidade de corrente do crescimento do pite, já que um pite deve manter uma densidade de corrente mínima para estabilizar o crescimento (RAO; RAO, 2004)

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é comparar a resistência à corrosão por pites da liga de alumínio 2024-T3 (AA2024-T3) em eletrólitos de NaCl 10mM com diferentes concentrações de Na₂SO₄ (0, 1, 10 e 100), através dos métodos de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Liga de alumínio

Uma placa de alumínio AA2024-T3 com composição: 4,86 %(m/m) Cu, 1,90%(m/m) Mg, 0,81%(m/m) Mn, 0,30%(m/m) Si, 0,20%(m/m) Fe e balanço de Al foi recebido com 1 mm de espessura como placas com 1,0 mm de comprimento. A análise de composição química semi-quantitativa foi realizada por Espectrômetro de Raios X por dispersão em Energia (modelo EDAX).

Como eletrodo de trabalho foi utilizada liga de alumínio embutida a frio. A proporção utilizada para a preparação da resina de embutimento (Figura 9.a) a frio foi de 100 mL de resina para 62 gotas de catalisador (Figura 9.b), como recomendado pelo fornecedor. O tempo de cura das resinas foi de 48 horas, expostos à temperatura ambiente.

4.1.2 Soluções

As soluções foram preparadas a partir de sais de NaCl e Na₂SO₄ ambos com 99,0% de pureza e água deionizada e destilada.

Os eletrólitos utilizados para os testes de corrosão foram:

- NaCl 10mM;
- NaCl 10mM + Na₂SO₄ 1mM;
- NaCl 10mM + Na₂SO₄ 10mM e
- NaCl 10mM + Na₂SO₄ 100mM;

Todas as soluções foram aeradas naturalmente e mantidas à temperatura ambiente.

Para a deionização e destilação da água os equipamentos utilizados foram respectivamente, aparelho de osmose reversa Quimis modelo 0342U210 e deionizador Quimis modelo Q-180M22.



Figura 9 a) Resina epóxi usada para o embutimento a frio e b) catalisador para o processo de cura da resina

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento de superfície

O tratamento superficial consistiu em lixamento com lixas de carbetto de silício de grana 600, 1000 e 1200 e polimento com pasta de diamante até 1 micron, usando etanol como lubrificante. Entre cada etapa do processo de lixamento e polimento, as amostras eram lavadas abundantemente com água deionizada e no fim de cada tratamento eram lavadas com água deionizada e álcool etílico.

4.2.2 Análise metalográfica

Para a realização da análise metalográfica, submeteu-se o eletrodo de trabalho embutido ao ataque químico com solução de 25% de ácido nítrico (HNO_3), 2% de ácido fluorídrico (HF) e 100 mL de água a 4° C, o mergulhando por 20 segundos.

As imagens de análise estereocópica foram feitas com o uso de microscópios Zeiss Invertido AXIO Vert. A1 e com o programa ZEN.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrômetro de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita com a superfície do eletrodo de trabalho, com o objetivo de obter imagens com grande ampliação para análises da microestrutura e do processo de corrosão. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de imagens estruturais de uma amostra através da varredura contínua da sua superfície pelo feixe de elétrons. Pequenas variações na topografia da amostra irão resultar em variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários, ou seja, os elétrons que são ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela com um padrão de varredura sincronizando com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra.

Já a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi feita em zonas de interesse para a obtenção de composição química das diferentes regiões da liga AA2024-T3.

O modelo de MEV utilizado foi: FEI Quanta 450 FEG, com detector de elétrons secundários e retroespalhados.

4.2.4 Tratamento de imagens

A relação área de intermetálicos por área total foi determinada usando o software ImageJ em imagens de alta resolução da superfície da liga AA2024-T3. Nesse procedimento, as imagens obtidas pelo MEV foram transformadas em um formato binário e então um comando do programa chamado “análise de partículas” foi aplicado para estimar a percentagem (%) da área superficial total pelos intermetálicos.

4.2.5 Ensaios eletroquímicos

4.2.5.1 Ensaio de imersão

Para a realização dos ensaios de imersão, as amostras da liga AA2024-T3 embutidas foram imersas em béqueres de plástico contendo 50 mL de cada uma das soluções previamente preparadas (0). As amostras foram dispostas horizontalmente, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Ao final de cada ensaio eram lavadas abundantemente com água deionizada.

4.2.5.2 Potencial de circuito aberto (PCA)

As amostras tratadas superficialmente foram inseridas em uma microcélula (Figura 10), deixando uma área exposta de 0,029 mm².



Figura 10 Microcélula utilizada nos ensaios eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se um contraeletrodo de platina em espiral e eletrodo de referência (+0,207 V vs EPH), de Ag/AgCl (KCl_{satd}),

A sequência do procedimento para a realização dos ensaios eletroquímicos iniciou-se com a obtenção do potencial de circuito aberto com 24 horas de duração para a estabilização. Posteriormente, eram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, e então, de polarização potenciodinâmica.

4.2.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados, com objetivo de compreender a influência dos íons cloreto e sulfato sobre o comportamento de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3.

Os ensaios de EIS foram realizados na faixa de frequência de 10^4 a 10^{-2} , obtenção de sete (7) pontos por década de frequência (escala logarítmica) e 10 mV (RMS) de amplitude de perturbação em torno do PCA.

4.2.5.4 Curvas de polarização

Antes do levantamento das curvas de polarização, realizou-se sempre um ensaio complementar de registro PCA, descrito anteriormente (0) durante 300 segundos para a estabilização do potencial.

Os experimentos de polarização potenciodinâmica foram realizados a partir de PCA -0,05 V até PCA + 0,45 V, com velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata para cada condição para verificar a sua reprodutibilidade, usando um potenciostato/galvanostato de modelo Versastat 3F (LPE-USP), conectado a um microcomputador e controlado com o software Versastudio.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização Microestrutural

5.1.1 *Análise metalográfica*

As análises metalográficas revelaram a morfologia dos grãos, assim como seus contornos e orientações. A Figura 11 apresenta a distribuição dos tamanhos de grãos. O menor grão apresenta dimensões aproximadas de 20 μm enquanto que o maior é 200 μm . A

Figura 12 apresenta partículas intermetálicas de tamanho significativo nos grãos e interceptando os contornos de grão.

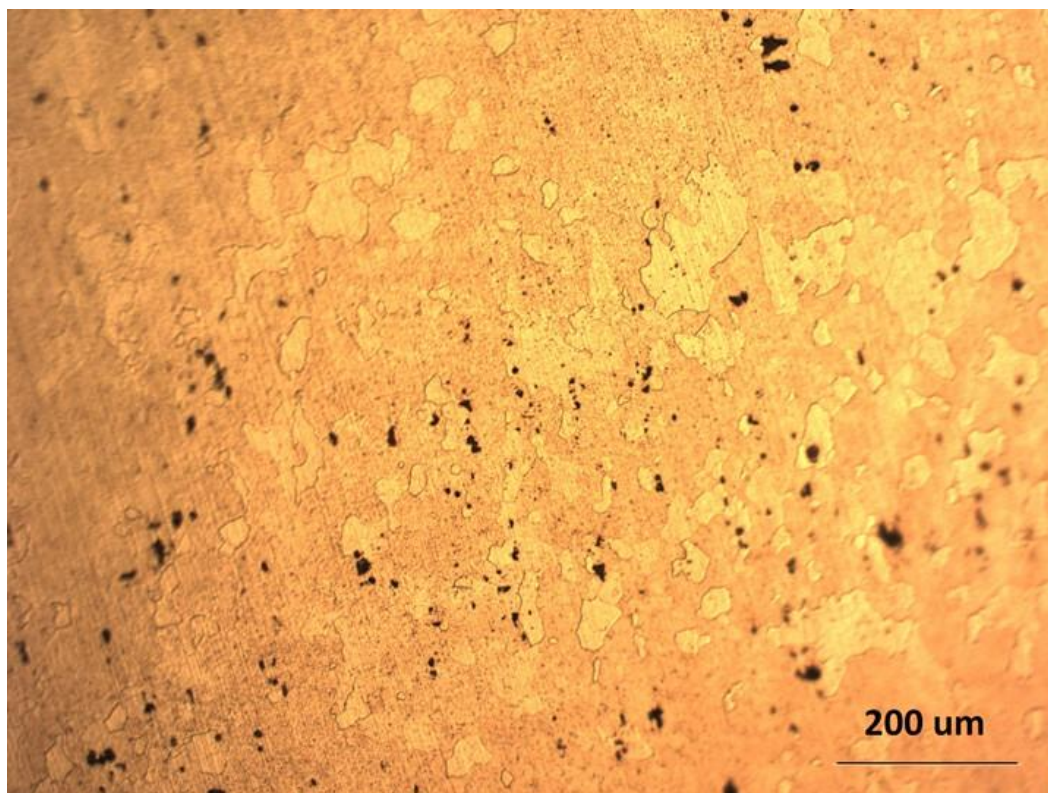


Figura 11 Microscopia óptica da liga de alumínio 2024-T3 atacada. Ataque: 25% de ácido nítrico (HNO_3), 2% de ácido fluorídrico (HF) e 100 mL de água a 4° C. Aumento 10x.

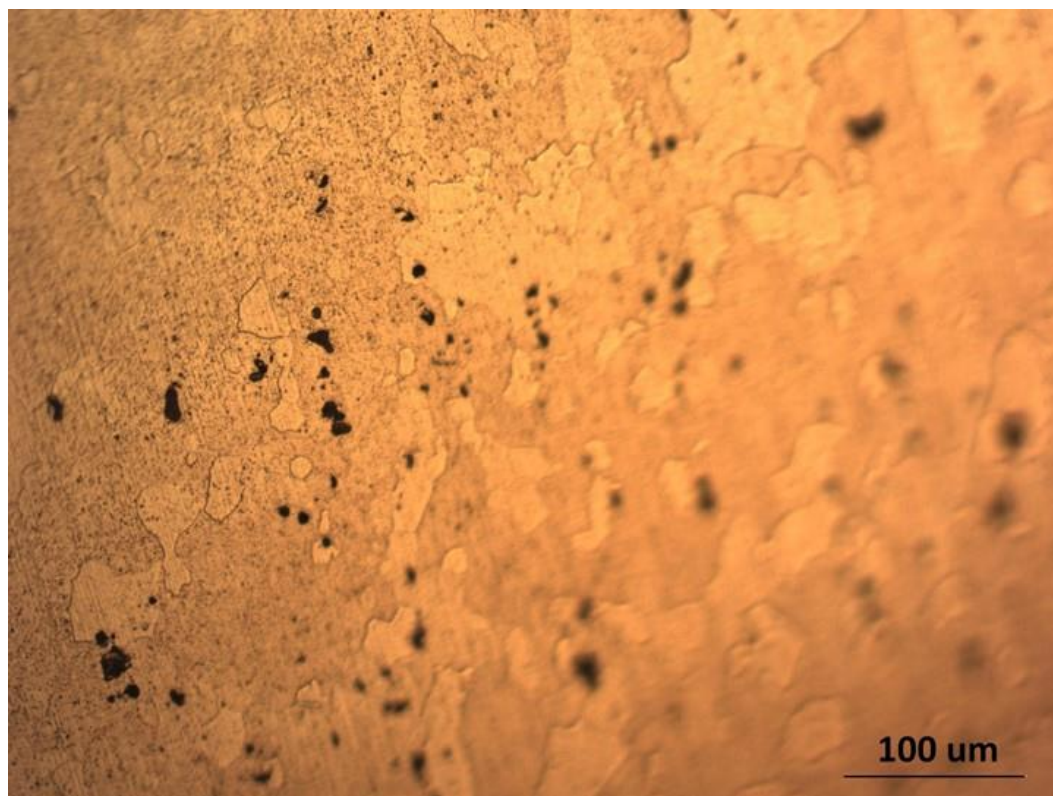


Figura 12 Microscopia óptica da liga de alumínio 2024-T3 atacada. Ataque: 25% de ácido nítrico (HNO_3), 2% de ácido fluorídrico (HF) e 100 mL de água a 4° C. Aumento 20x.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As análises de MEV e EDS foram feitas na superfície das amostras após o tratamento superficial, descrito na seção Materiais e métodos (4.2.1), tanto a para observação de intermetálicos, precipitados finos e dispersóides, como para a obtenção de mapas mostrando a presença e distribuição de diversos elementos ligantes nas partículas intermetálicas.

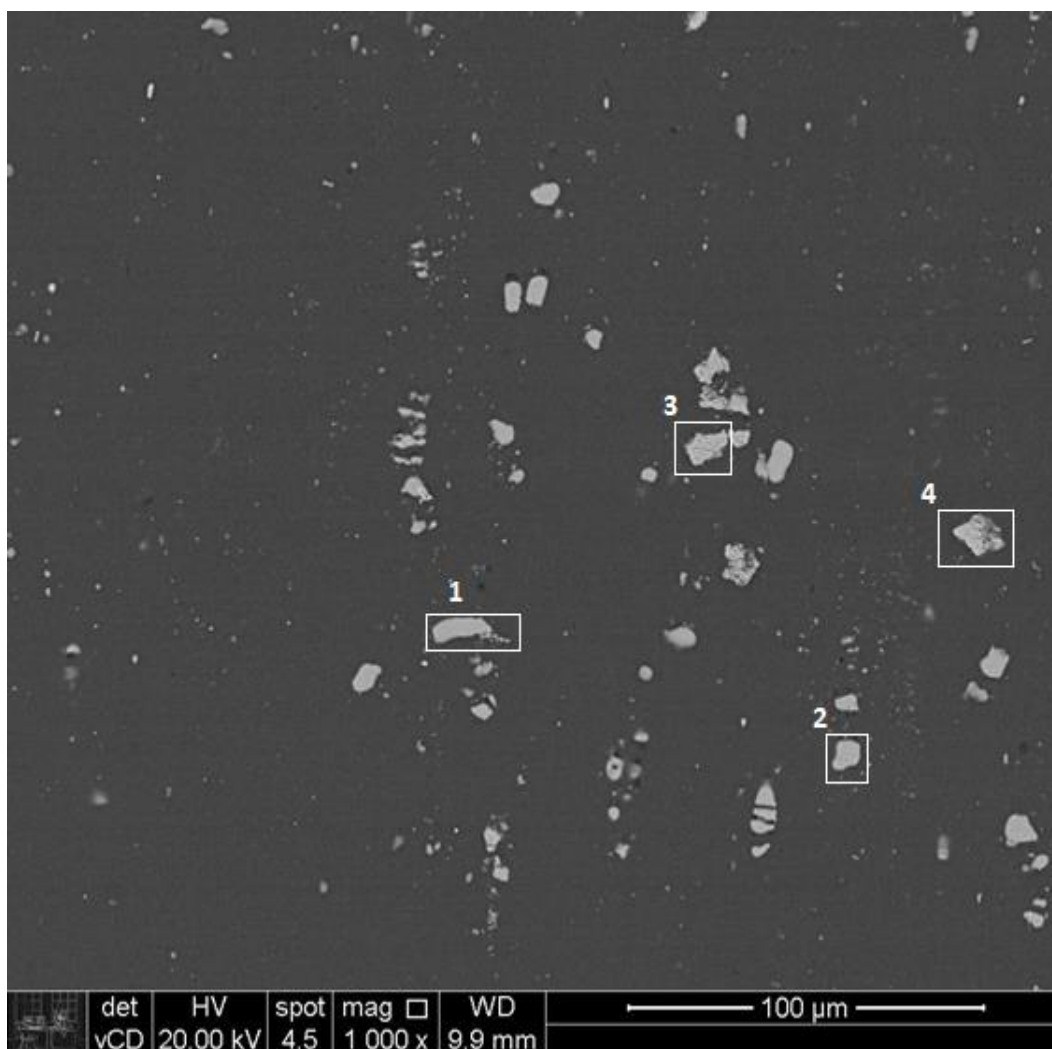


Figura 13 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Tabela 3 Composição química dos intermetálicos

Região	Cu (% At.)	Fe (% At.)	Mn (% At.)	Mg (% At.)	Al (% At.)
1	21,5	-	-	22,4	56,1
2	22,7	-	-	23,7	53,6
3	15,3	4,6	4,9	-	75,2
4	17,5	5,8	3,6	-	73,1

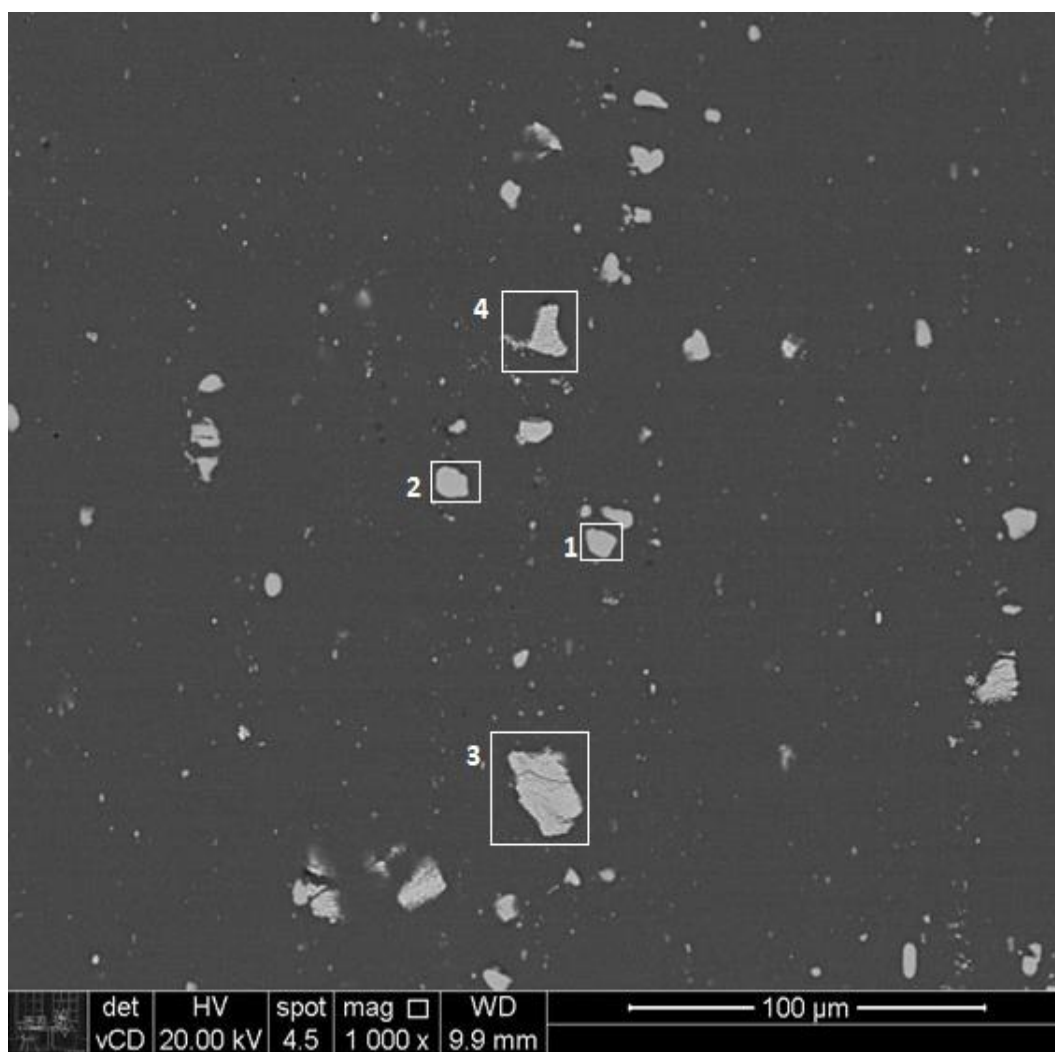


Figura 14 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Tabela 4 Composição química dos intermetálicos

Região	Cu (% At.)	Fe (% At.)	Mn (% At.)	Mg (% At.)	Al (% At.)
1	23,2	-	-	23,9	52,9
2	23,4	-	-	24,3	52,3
3	16,6	5,2	5,0	-	73,2
4	15,1	4,7	4,8	-	75,4

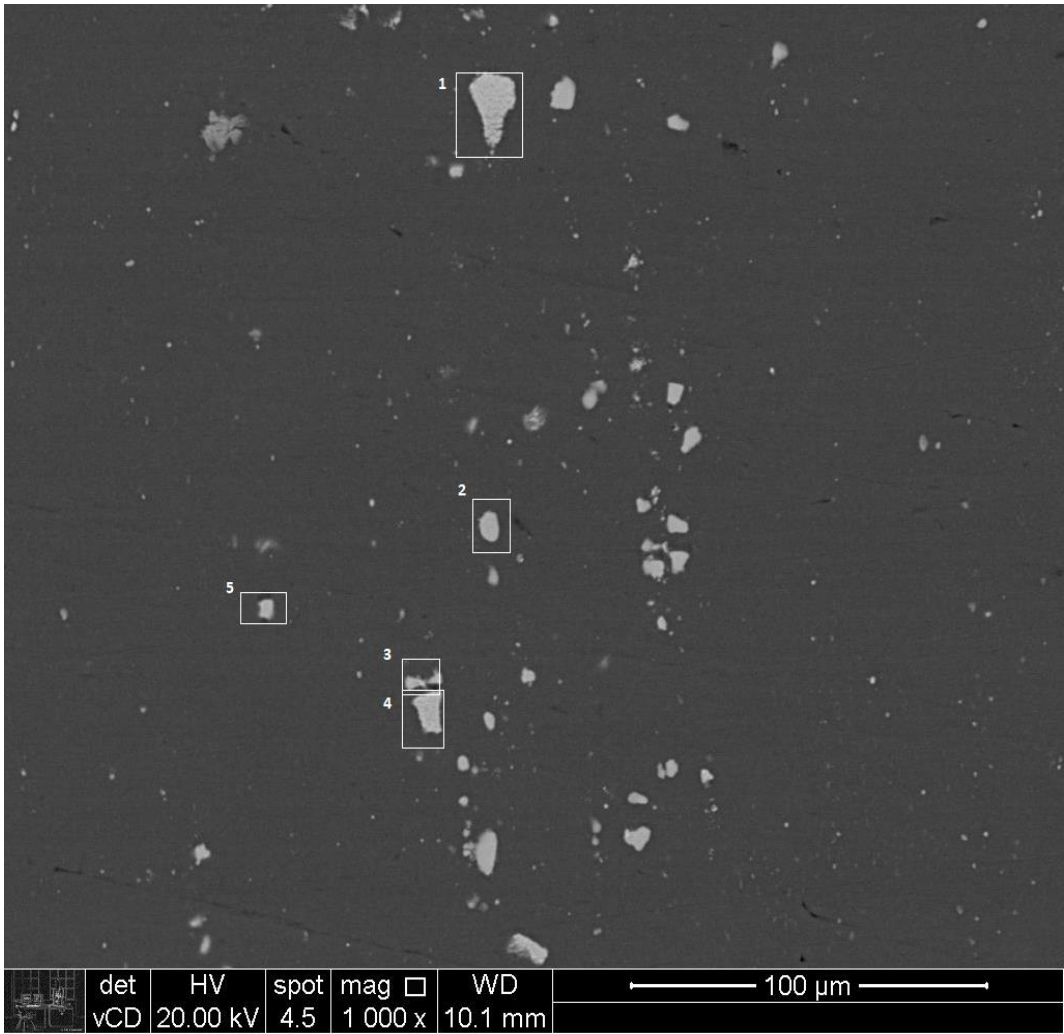


Figura 15 Micrografia MEV da superfície da AA2024-T3 polida, sem ataque.

Tabela 5 Composição química dos intermetálicos

Região	Cu (% At.)	Fe (% At.)	Mn (% At.)	Mg (% At.)	Al (% At.)
1	17,2	5,5	5,3	-	72,0
2	22,1	-	-	22,6	55,3
3	11,3	3,3	3,4	-	82,0
4	15,7	4,7	4,2	-	75,4
5	22,1	-	-	19,5	60,4

Os dois tipos de intermetálicos identificados com cores diferentes (Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5), não só apresentam composições químicas diferentes mas também diferenças em tamanho e morfologia (Figura 13, Figura 14 e Figura 15). Observa-se que os IM1 apresentam uma morfologia irregular e com pouco arredondamento e IM2, em geral, são menores, arredondados e com borda regular.

Observa-se nas Figura 13, Figura 14 e Figura 15, que há uma diferença na morfologia das partículas IM1 em relação ao restante dos intermetálicos, assim, é possível que aquelas partículas sejam do tipo $\text{Al}_{20}(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe})_5\text{Si}$, pois, segundo Boag e colaboradores, (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009), espera-se uma diferença na morfologia entre esse tipo e o restante dos intermetálicos.

Observa-se ainda que as partículas intermetálicas presentes nas micrografias apresentadas são majoritariamente menores que 5 micrômetros, assim como observado por Boag colaboradores (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009).

Nas Figura 13, Figura 14 e Figura 15 é possível observar que, em geral, os intermetálicos IM2 são menores que os IM1. Assim, pelo seu tamanho e composição química, é possível que essas sejam partículas intermetálicas do tipo Al_2CuMg (fase S).

5.1.3 Tratamento de imagem

Foi determinada a porcentagem de área ocupada por intermetálicos em relação a área da matriz a partir das imagens MEV. Como apresentado na Tabela 6, a média e o desvio padrão foram baseados no tratamento de imagem com o software ImageJ de seis micrografias transformadas em formato binário (Figura 16).

Tabela 6 Média e desvio padrão da relação área de intermetálicos por área total.

	$A_{IM}/A_{total} (\%)$
1	3,68
2	4,28
3	2,91
4	3,71
5	2,56
6	4,17
Média	3,55
D.P.	$\pm 0,68$

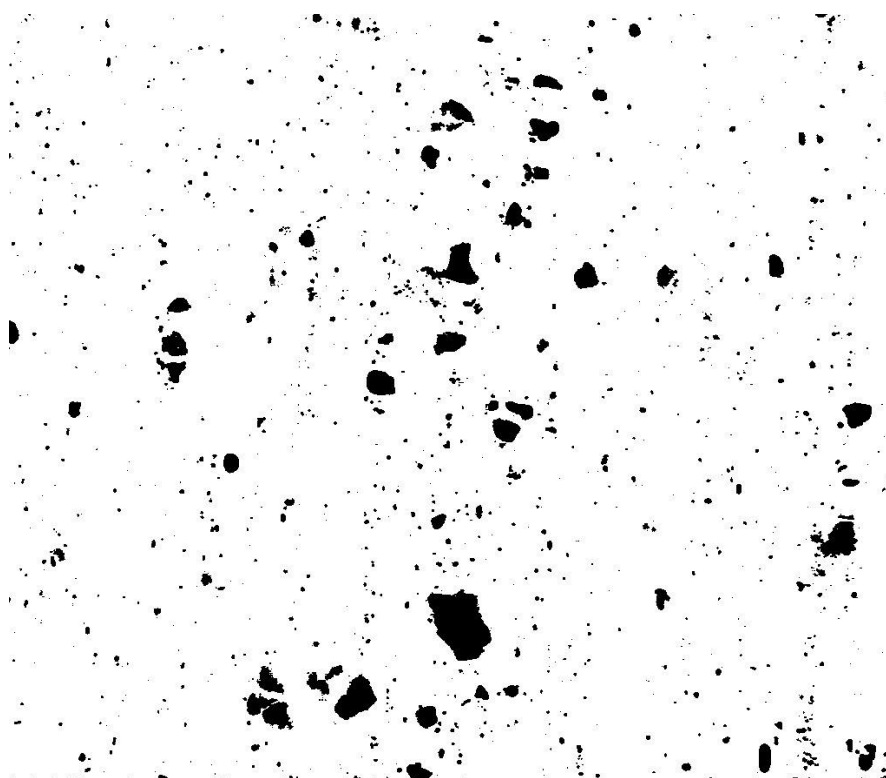


Figura 16 Micrografia tratada no ImageJ com destaque para os intermetálicos.

Observa-se que a média obtida é de 3,55 %, sendo o desvio padrão 0,68, o que demonstra que houve uma variação significativa.

Comparando-se com o trabalho de Boag e colaboradores, a percentagem da área de partículas intermetálicas em relação a área total deve ser de 2,83 %. Os valores encontrados flutuam em torno do resultado obtido por Boag e colaboradores (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009) (aplicando o desvio padrão encontrado à média das medidas). Considerando que há uma diferença na área analisada neste trabalho em relação ao de Boag e colaboradores, pode-se considerar que os valores obtidos pelo conjunto dos espaços amostrais representa a liga de alumínio 2024-T3, já que a quantidade de intermetálicos varia com a área analisada (BOAG; HUGHES; WILSON; TORPY *et al.*, 2009).

5.2 Ensaios eletroquímicos

5.2.1 Ensaios de imersão

5.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitas micrografias em microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados para a região da superfície da liga AA2024-T3, exposta às soluções de 10 mM de NaCl com várias concentrações de Na₂SO₄ 0, 1, 10 e 100 mM e são apresentadas nas Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20, respectivamente. As micrografias MEV foram realizadas após 1 hora e 6 horas de imersão.

Observa-se um aumento tanto na dissolução e/ou no destacamento de partículas intermetálicas como na quantidade de pites formados com o aumento

da concentração dos íons SO_4^{2-} em solução e do tempo de imersão. É possível que as partículas intermetálicas, de alguma forma, atuem como pites pré-existentis susceptíveis ao ataque por íons SO_4^{2-} , permitindo a formação de túneis no interior desses pites, na presença dos íons SO_4^{2-} , como observado por Lee e Pyun (LEE; PYUN, 2000), para o caso do alumínio puro.

A micrografia obtida na solução com maior concentração de íons sulfato mostra que a atividade eletroquímica é mais concentrada nos intermetálicos, com relativa proteção da matriz da liga, indicando que os íons sulfato podem agir preferencialmente na dissolução destas partículas.

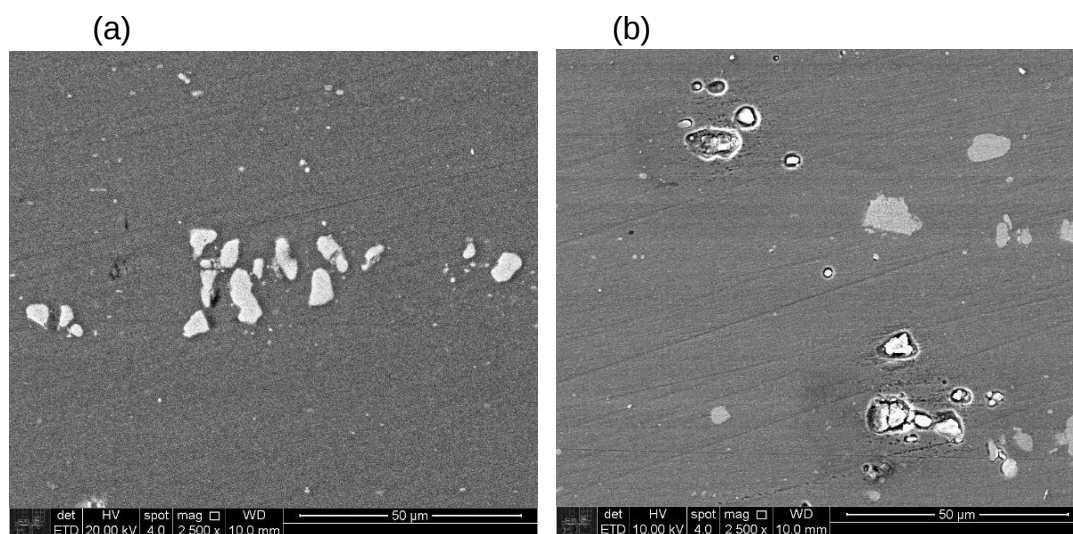


Figura 17 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM. (a) Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

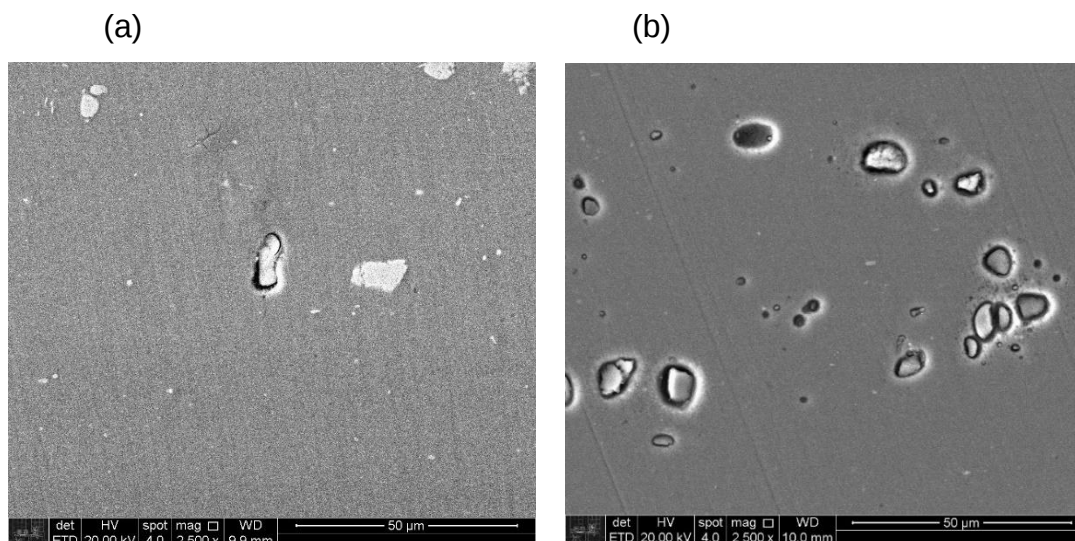


Figura 18 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na₂SO₄ 1 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

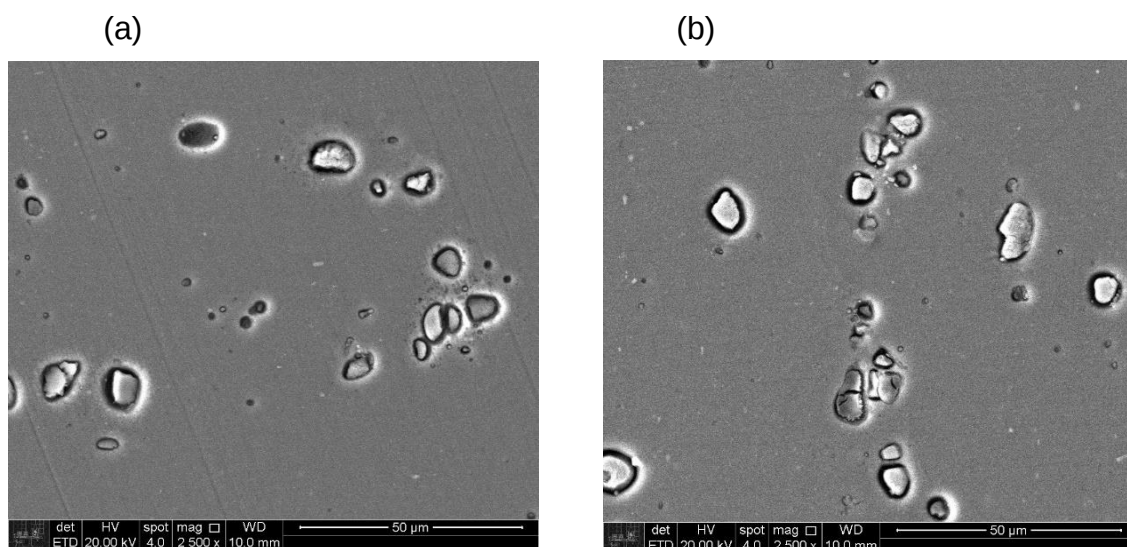


Figura 19 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na₂SO₄ 10 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

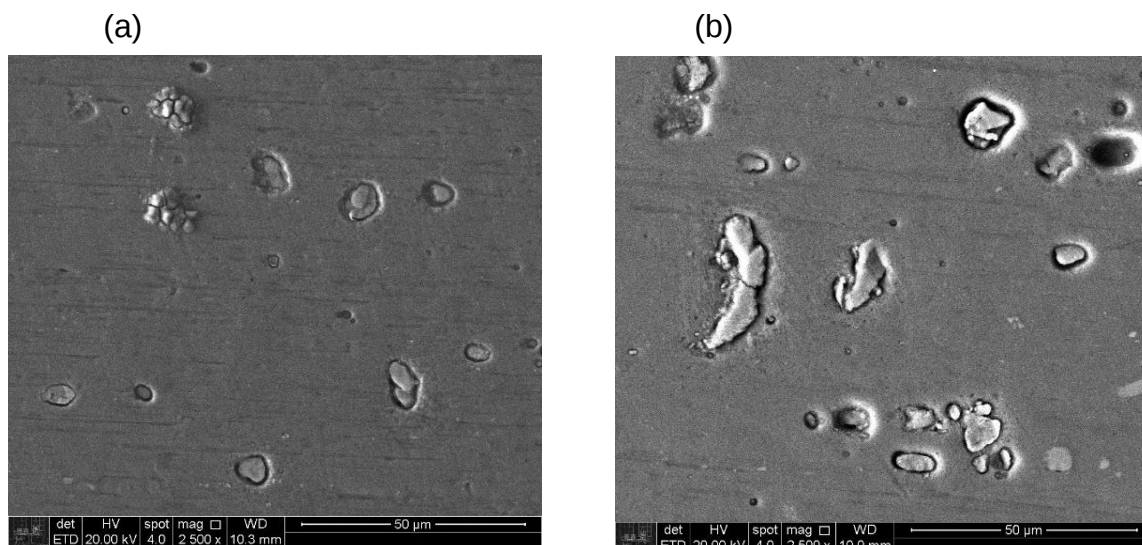


Figura 20 Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, após ensaio de imersão em solução de NaCl 10 mM + Na₂SO₄ 100 mM. Duração de (a) 1 hora e (b) 6 horas.

5.2.2 Potencial de circuito aberto

As figuras a seguir apresentam exemplos das curvas de potencial de circuito aberto obtidas neste trabalho, após 24 horas de ensaio. Nas curvas pode-se observar o comportamento da liga AA2024-T3, em meio de NaCl 10 mM com várias concentrações de Na₂SO₄ 0, 1, 10 e 100 mM, e são apresentadas na Figura 21.

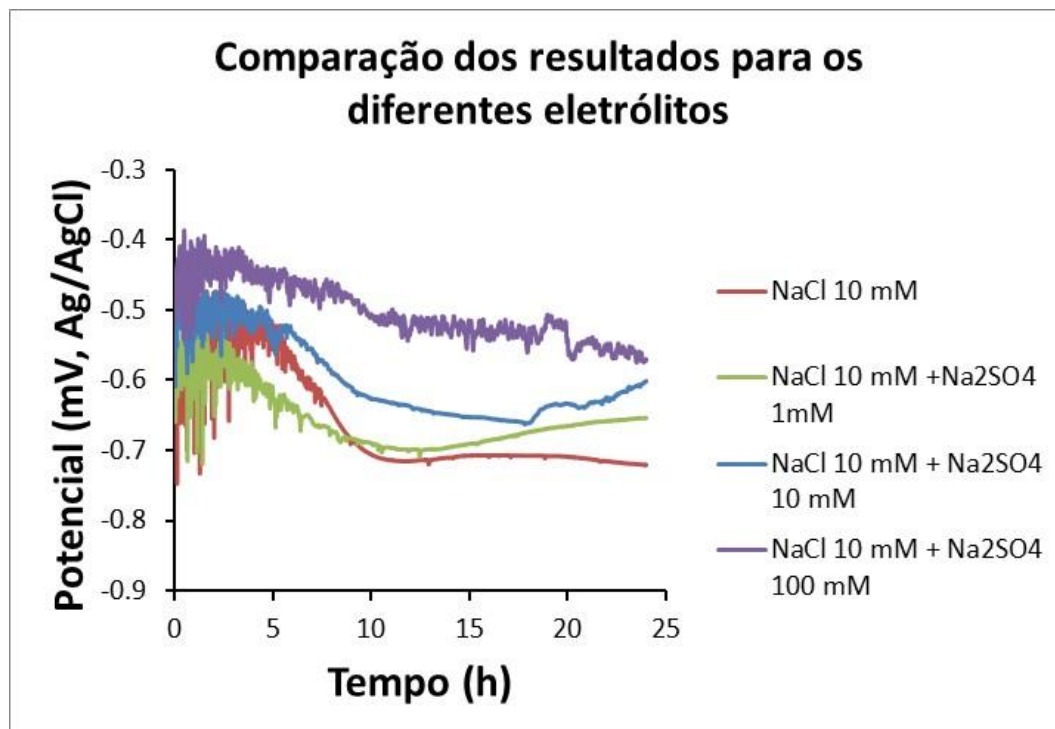


Figura 21 Comparação dos Ensaios de PCA para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes

Observa-se pela Figura 21 que o tempo para a estabilização do potencial aumenta com o aumento da concentração dos íons SO_4^{2-} .

Na Tabela 7 abaixo tem-se os valores obtidos para os potenciais de circuito aberto nos ensaios realizados. Pela observação tabela, nota-se que o valor do PCA aumenta com o aumento da concentração dos íons SO_4^{2-} .

Tabela 7 Média e desvio padrão do potencial de circuito aberto da liga AA2024-T3 em NaCl 10 mM com diversas concentrações de Na₂SO₄

Solução	NaCl 10mM	NaCl 10mM + Na ₂ SO ₄ 1 mM	NaCl 10mM + Na ₂ SO ₄ 10 mM	NaCl 10mM + Na ₂ SO ₄ 100 mM
PCA (mV, Ag/AgCl). Após 24 horas	-717	-612	-602	-525
	-717	-654	-476	-574
	-681	-679	-602	-515
Média	-705	-648	-560	-538
Desvio Padrão	21	34	73	32

5.2.3 Ensaios de Polarização Potenciodinâmicas

As figuras a seguir apresentam exemplos das curvas de polarização obtidas neste trabalho. Nas curvas pode-se observar os potenciais de pite e corrosão da liga AA2024-T3, em meio de NaCl 10 mM com várias concentrações de Na₂SO₄ 0, 1, 10 e 100 mM e são apresentadas na Figura 22.

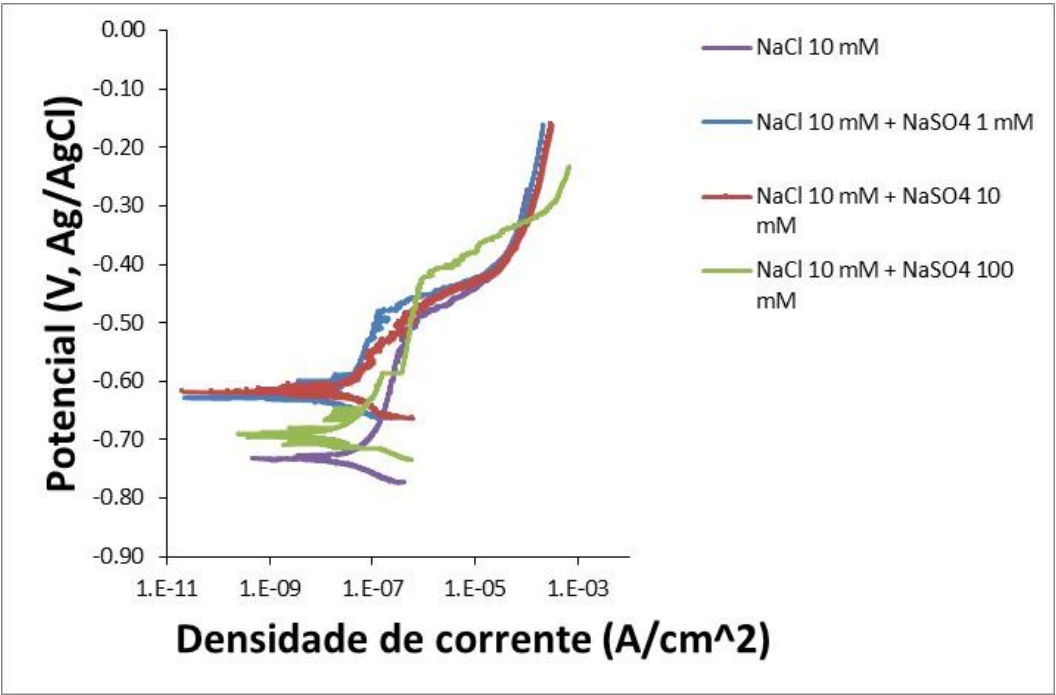


Figura 22 Comparação dos Ensaios de polarização para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes

Tabela 8 Média e desvio padrão dos potenciais de pite e corrosão da liga AA2024-T3 em NaCl 10 mM com diversas concentrações de Na₂SO₄

(mV Ag/AgCl)	NaCl 10mM		NaCl 10mM + Na2SO4 1 mM		NaCl 10mM + Na2SO4 10 mM		NaCl 10mM + Na2SO4 100 mM	
	E _{corr}	E _p	E _{corr}	E _p	E _{corr}	E _p	E _{corr}	E _p
	-735	-509	-552	-430	-593	-474	-606	-414
	-576	*	-627	-454	-491	-347	-607	-395
	-682	-507	-622	-497	-611	-445	-691	-424
Média	-735	-509	-600	-460	-565	-422	-635	-411
D.P.	81	1	42	34	65	67	49	15

* Potencial de pite não definido.

Como apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, os valores de E_{pit} aumentaram com o aumento da concentração de íons SO_4^{2-} . O aumento no valor de E_{pit} indica o impedimento para a iniciação do pite da liga AA2024-T3 pela adição de íons SO_4^{2-} (LEE; PYUN, 2000). Entretanto, nota-se pelo gráfico da Figura 22 que, em potenciais significativamente maiores que o E_{pit} , com o aumento da concentração de SO_4^{2-} , a inclinação do potencial aplicado em função da densidade de corrente anódica diminui, à medida que ocorre um aumento no valor da densidade de corrente anódica nos potenciais significativamente maiores que o E_{pit} . O aumento da corrente anódica possivelmente foi causado pela aceleração do crescimento do pite da liga AA2024-T3 pela adição de SO_4^{2-} , como observado por Lee e Pyun (LEE; PYUN, 2000), para o caso do alumínio puro.

As curvas de polarização apresentam oscilações de corrente passiva na presença de íons sulfato, que aumentam com a concentração destes íons em solução. Isto pode ser consequência de uma ação preferencial dos íons sulfato sobre as partículas intermetálicas, provocando a dissolução preferencial das mesmas.

É possível observar ainda que, ocorre um aumento expressivo no potencial de corrosão com o aumento da concentração de Na_2SO_4 até 10 mM, e uma diminuição menos expressiva do potencial de corrosão na solução $NaCl$ 10mM + Na_2SO_4 100 mM. Uma possível causa da diminuição desse valor nessa concentração é a corrosão de um número significativo de pites pré-existentes com o aumento da concentração de íons SO_4^{2-} .

5.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 23 apresenta obtidos diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 exposta às soluções de 10 mM de NaCl com várias concentrações de Na₂SO₄ 0, 1, 10 e 100 mM.

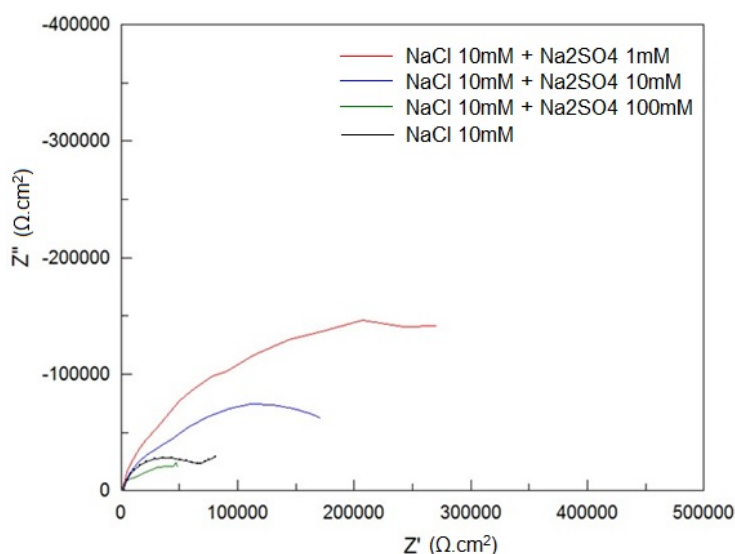


Figura 23 Comparação dos Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga de alumínio 2024-T3 em quatro eletrólitos diferentes

É possível observar pela Figura 23 que o comportamento da curva correspondente à solução sem Na₂SO₄ difere das demais, apresentando uma região que é linear em baixas frequências, indicando a existência de um processo controlado por difusão. Além disso, observa-se a ocorrência da diminuição do valor da impedância e do aumento da irregularidade da curva à medida que a concentração de íons SO₄²⁻ aumenta. Nos diagramas obtidos na presença de íons sulfato o fenômeno difusivo em baixa frequência não é identificado, indicando que a adição destes íons modifica o mecanismo do processo interfacial.

6 Conclusões

Conclui-se, a partir dos ensaios eletroquímicos e das caracterizações microestrutural realizadas tanto antes, como depois desses ensaios, da liga de alumínio 2024-T3, que:

- A liga de alumínio AA2024-T3 apresentou valores de potenciais de pite, circuito aberto e corrosão superiores em concentrações maiores de Na_2SO_4 , em meio de NaCl 10 mM. Com uma exceção do caso do potencial de corrosão, em que ocorreu um aumento significativo no potencial de corrosão na concentração de 100 mM de Na_2SO_4 , porém com valores próximos as das outras concentrações.

- As técnicas de microscopia mostraram que o aumento do teor dos íons de sulfato em meio de cloreto 10 mM, aumentaram o tamanho dos pites significativamente mas inibiram a nucleação de pites estáveis.

- Teores elevados de íons SO_4^{2-} (100 mM) em meio de cloreto de baixo teor (10 mM) aumentaram o potencial de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3. Possivelmente pelo fato de íons SO_4^{2-} terem atingido um valor crítico de adsorção, tal que permitiu o crescimento estável dos pites pré-existentes.

Referências AUGUSTO, C.; FERNANDES, D. O. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. 497-504 p. 2013.

BOAG, A.; HUGHES, A. E.; WILSON, N. C.; TORPY, A. *et al.* How complex is the microstructure of AA2024-T3? **Corrosion Science**, 51, n. 8, p. 1565-1568, 2009.

FONTANA, M. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Companies, 1986.

LEE, W. J.; PYUN, S. I. Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution. **Electrochimica Acta**, 45, n. 12, p. 1901-1910, 2000. Article.

RAO, K. S.; RAO, K. P. Pitting corrosion of heat-treatable aluminium alloys and welds: A review. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 57, n. 6, p. 593-610, Dec 2004.

SMIALOWSKA, Z. S. **Pitting Corrosion of Metals**. 1986.

SZKLARSKASMIALOWSKA, Z. INSIGHT INTO THE PITTING CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM-ALLOYS. **Corrosion Science**, 33, n. 8, p. 1193-1202, Aug 1992.

THE ALUMINUM ASSOCIATION, I. **Aluminum Standards and Data 2000 and/or International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys. Revised 2001.**

URQUIDI, M.; MACDONALD, D. D. SOLUTE-VACANCY INTERACTION-MODEL AND THE EFFECT OF MINOR ALLOYING ELEMENTS ON THE INITIATION OF PITTING CORROSION. **Journal of the Electrochemical Society**, 132, n. 3, p. 555-558, 1985. Article.

ABURAS, Z. Microstructural characterisation and corrosion studies of the excimer laser-treated aluminium alloy AA2024-T351. **The University of Manchester**, 2013.

AKIYAMA, E.; FRANKEL, G. S. The influence of dichromate ions on aluminum dissolution kinetics in artificial crevice electrode cells. **Journal of the Electrochemical Society**, 146, n. 11, p. 4095-4100, 1999.

ALAVI, A.; COTTIS, R. A. THE DETERMINATION OF PH, POTENTIAL AND CHLORIDE CONCENTRATION IN CORRODING CREVICES ON 304-STAINLESS STEEL AND 7475-ALUMINUM ALLOY. **Corrosion Science**, 27, n. 5, p. 443-451, 1987.

ALKIRE, R.; ERNSBERGER, D.; BECK, T. R. OCCURRENCE OF SALT FILMS DURING REPASSIVATION OF NEWLY GENERATED METAL-SURFACES. **Journal of the Electrochemical Society**, 125, n. 9, p. 1382-1388, 1978.

ALKIRE, R. C.; WONG, K. P. THE CORROSION OF SINGLE PITS ON STAINLESS-STEEL IN ACIDIC CHLORIDE SOLUTION. **Corrosion Science**, 28, n. 4, p. 411-&, 1988.

ALLOYS, A. C. O. H. T. O. A. Heat Treating of Aluminum Alloys. *In: **Metals Handbook Heat Treating***. Ninth ed. Metals Park, OHIO, v. 4, p. 675-718, 1981.

ALODAN, M. A.; SMYRL, W. H. Detection of localized corrosion of aluminum alloys using fluorescence microscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, 145, n. 5, p. 1571-1577, 1998.

ASM. Aluminum. *In: **Metals Handbook Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals***. Ninth ed. Metals Park : ASM International, v. 2, cap. 1, p. 1-236, 1979.

AUGUSTO, C.; FERNANDES, D. O. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. p. 497-504, 2013.

BECK, T. R.; ALKIRE, R. C. OCCURRENCE OF SALT FILMS DURING INITIATION AND GROWTH OF CORROSION PITS. **Journal of the Electrochemical Society**, 126, n. 10, p. 1662-1666, 1979.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys - An experimental survey and discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, 152, n. 4, p. B140-B151, 2005.

BOAG, A.; HUGHES, A. E.; WILSON, N. C.; TORPY, A. *et al.* How complex is the microstructure of AA2024-T3? **Corrosion Science**, 51, n. 8, p. 1565-1568, 2009.

BOND, A. P.; BOLLING, G. F.; DOMIAN, H. A.; BILONI, H. MICROSEGREGATION AND TENDENCY FOR PITTING CORROSION IN HIGH-

PURITY ALUMINUM. **Journal of the Electrochemical Society**, 113, n. 8, p. 773-&, 1966.

BUCHHEIT, R. G.; BOGER, R. K.; CARROLL, M. C.; LEARD, R. M. *et al.* The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys. **Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, 53, n. 7, p. 29-+, 2001.

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

BUCHHEIT, R. G.; MARTINEZ, M. A.; MONTES, L. P. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. **Journal of the Electrochemical Society**, 147, n. 1, p. 119-124, 2000.

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

CARTER, C. B.; DONALD, A. M.; SASS, S. L. THE STUDY OF GRAIN-BOUNDARY THICKNESS USING ELECTRON-DIFFRACTION TECHNIQUES. **Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties**, 41, n. 4, p. 467-475, 1980.

CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D. A POINT-DEFECT MODEL FOR ANODIC PASSIVE FILMS .1. FILM GROWTH-KINETICS. **Journal of the Electrochemical Society**, 128, n. 6, p. 1187-1194, 1981.

DAVIS, G. D.; MOSHIER, W. C.; FRITZ, T. L.; COTE, G. O. EVOLUTION OF THE CHEMISTRY OF PASSIVE FILMS OF SPUTTER-DEPOSITED, SUPERSATURATED AL-ALLOYS. **Journal of the Electrochemical Society**, 137, n. 2, p. 422-427, 1990.

DAVIS, G. D.; MOSHIER, W. C.; LONG, G. G.; BLACK, D. R. PASSIVE FILM STRUCTURE OF SUPERSATURATED AL-MO ALLOYS. **Journal of the Electrochemical Society**, 138, n. 11, p. 3194-3199, 1991.

DESCHAMPS, A. Analytical Techniques for Aluminum. *In*: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S., *et al* (Ed.). **Handbook of Aluminum: Alloy Production and Materials Manufacturing**. Institut National Polytechnique de Grenoble,

Domaine Universitaire Saint Martin d'He'res, France, v. 2, cap. 5, p. 155-192, 2003.

EDELEANU, C.; EVANS, U. R. THE CAUSES OF THE LOCALIZED CHARACTER OF CORROSION ON ALUMINIUM. **Transactions of the Faraday Society**, 47, n. 10, p. 1121-1135, 1951.

ENGELL, H. J. STABILITY AND BREAKDOWN PHENOMENA OF PASSIVATING FILMS. **Electrochimica Acta**, 22, n. 9, p. 987-993, 1977.

FOLEY, R. T. LOCALIZED CORROSION OF ALUMINUM-ALLOYS - A REVIEW. **Corrosion**, 42, n. 5, p. 277-288, 1986.

FOLEY, R. T.; NGUYEN, T. H. THE CHEMICAL NATURE OF ALUMINUM CORROSION .5. ENERGY-TRANSFER IN ALUMINUM DISSOLUTION. **Journal of the Electrochemical Society**, 129, n. 3, p. 464-467, 1982.

FONTANA, M. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Companies, 1986.

FOROULIS, Z. A.; UHLIG, H. H. EFFECT OF IMPURITIES IN IRON ON CORROSION IN ACIDS. **Journal of the Electrochemical Society**, 112, n. 12, p. 1177-&, 1965.

FRANKEL, G. S. THE GROWTH OF 2-D PITS IN THIN-FILM ALUMINUM. **Corrosion Science**, 30, n. 12, p. 1203-1218, 1990.

FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals - A review of the critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, 145, n. 6, p. 2186-2198, 1998.

FRANKEL, G. S.; NEWMAN, R. C.; JAHNES, C. V.; RUSSAK, M. A. ON THE PITTING RESISTANCE OF SPUTTER-DEPOSITED ALUMINUM-ALLOYS. **Journal of the Electrochemical Society**, 140, n. 8, p. 2192-2197, 1993.

FRANKEL, G. S.; RUSSAK, M. A.; JAHNES, C. V.; MIRZAMAANI, M. *et al.* PITTING OF SPUTTERED ALUMINUM-ALLOY THIN-FILMS. **Journal of the Electrochemical Society**, 136, n. 4, p. 1243-1244, 1989.

FRANKEL, G. S.; SCULLY, J. R.; JAHNES, C. V. Repassivation of pits in aluminum thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, 143, n. 6, p. 1834-1840, 1996.

FRANKEL, G. S.; STOCKERT, L.; HUNKELER, F.; BOEHNI, H. METASTABLE PITTING OF STAINLESS-STEEL. **Corrosion**, 43, n. 7, p. 429-436, 1987.

FRANKENTHAL, R. P.; PICKERING, H. W. MECHANISM OF LOCALIZED CORROSION OF IRON AND STAINLESS-STEEL .2. MORPHOLOGICAL STUDIES. **Journal of the Electrochemical Society**, 119, n. 10, p. 1304+, 1972.

GALVELE, J. R. TRANSPORT PROCESSES AND MECHANISM OF PITTING OF METALS. **Journal of the Electrochemical Society**, 123, n. 4, p. 464-474, 1976.

GALVELE, J. R. TRANSPORT PROCESSES IN PASSIVITY BREAKDOWN .2. FULL HYDROLYSIS OF THE METAL-IONS. **Corrosion Science**, 21, n. 8, p. 551-579, 1981.

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

HAGYARD, T.; WILLIAMS, J. R. POTENTIAL OF ALUMINIUM IN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS .1. **Transactions of the Faraday Society**, 57, n. 12, p. 2288-&, 1961.

HORVATH, J.; UHLIG, H. H. CRITICAL POTENTIALS FOR PITTING CORROSION OF NI CR-NI CR-FE AND RELATED STAINLESS STEELS. **Journal of the Electrochemical Society**, 115, n. 8, p. 791-&, 1968.

HUNKELER, F.; BOHNI, H. DETERMINATION OF PIT GROWTH-RATES ON ALUMINUM USING A METAL FOIL TECHNIQUE. **Corrosion**, 37, n. 11, p. 645-650, 1981.

INTURI, R. B.; SZKLARSKASMIALOWSKA, Z. STRUCTURE, COMPOSITION AND PITTING BEHAVIOR OF SPUTTERED AL, AL-CR AND AL-TA FILMS. **Corrosion Science**, 34, n. 8, p. 1201-&, 1993.

KENDIG, M. W.; DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S. THE MECHANISM OF CORROSION INHIBITION BY CHROMATE CONVERSION COATINGS FROM X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE SPECTROSCOPY (XANES). **Corrosion Science**, 34, n. 1, p. 41-49, 1993.

KOWAL, K.; DELUCCIA, J.; JOSEFOWICZ, J. Y.; LAIRD, C. *et al.* In situ atomic force microscopy observations of the corrosion behavior of aluminum-copper alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, 143, n. 8, p. 2471-2481, 1996.

LEE, W. J.; PYUN, S. I. Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution. **Electrochimica Acta**, 45, n. 12, p. 1901-1910, 2000.

LIN, L. F.; CHAO, C. Y.; MACDONALD, D. D. A POINT-DEFECT MODEL FOR ANODIC PASSIVE FILMS .2. CHEMICAL BREAKDOWN AND PIT INITIATION. **Journal of the Electrochemical Society**, 128, n. 6, p. 1194-1198, 1981.

MAZURKIEWICZ, B.; PIOTROWSKI, A. THE ELECTROCHEMICAL-BEHAVIOR OF THE AL₂CU INTERMETALLIC COMPOUND. **Corrosion Science**, 23, n. 7, p. 697-&, 1983.

MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D.; AHEARN, J. S.; HOUGH, H. F. INFLUENCE OF MOLYBDENUM ON THE PITTING CORROSION OF ALUMINUM FILMS. **Journal of the Electrochemical Society**, 133, n. 5, p. 1063-1064, 1986.

MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D.; AHEARN, J. S.; HOUGH, H. F. CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM-MOLYBDENUM ALLOYS IN CHLORIDE SOLUTIONS. **Journal of the Electrochemical Society**, 134, n. 11, p. 2677-2684, 1987.

MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D.; COTE, G. O. SURFACE-CHEMISTRY OF SPUTTER-DEPOSITED AL-MO AND AL-CR ALLOYS POLARIZED IN 0.1N-KCl. **Journal of the Electrochemical Society**, 136, n. 2, p. 356-362, 1989.

MULLER, I. L.; GALVELE, J. R. PITTING POTENTIAL OF HIGH-PURITY BINARY ALUMINUM-ALLOYS .1. AL-CU ALLOYS - PITTING AND INTERGRANULAR CORROSION. **Corrosion Science**, 17, n. 3, p. 179-&, 1977.

NEWMAN, R. C.; FRANZ, E. M. GROWTH AND REPASSIVATION OF SINGLE CORROSION PITS IN STAINLESS-STEEL. **Corrosion**, 40, n. 7, p. 325-330, 1984.

NISANCIOGLU, K. ELECTROCHEMICAL-BEHAVIOR OF ALUMINUM-BASE INTERMETALLICS CONTAINING IRON. **Journal of the Electrochemical Society**, 137, n. 1, p. 69-77, 1990.

PESSALL, N.; LIU, C. DETERMINATION OF CRITICAL PITTING POTENTIALS OF STAINLESS STEELS IN AQUEOUS CHLORIDE ENVIRONMENTS. **Electrochimica Acta**, 16, n. 11, p. 1987-&, 1971.

PICKERING, H. W. THE SIGNIFICANCE OF THE LOCAL ELECTRODE POTENTIAL WITHIN PITS, CREVICES AND CRACKS. **Corrosion Science**, 29, n. 2-3, p. 325-341, 1989.

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**, 141, n. 11, p. 3028-3040, Nov 1994.

RABBO, M. F. A.; RICHARDSON, J. A.; WOOD, G. C.; JACKSON, C. K. STUDY OF EFFECTS OF INHIBITIVE AND AGGRESSIVE IONS ON OXIDE-COATED ALUMINUM USING SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY. **Corrosion Science**, 16, n. 10, p. 677-687, 1976.

RADHAKRISHNAN, B.; SARMA, G.; DAVIES, C. H. J. Modeling of Microstructural Evolution During Processing of Aluminum Alloys. *In*: DEKKER, M. (Ed.). **Handbook of Aluminum: Alloy Production and Materials Manufacturing**. New York, NY, v. 2, cap. 7, p. 221 - 276, 2003.

RAMGOPAL, T.; FRANKEL, G. S. Role of alloying additions on the dissolution kinetics of aluminum binary alloys using artificial crevice electrodes. **Corrosion**, 57, n. 8, p. 702-711, Aug 2001.

RAO, K. S.; RAO, K. P. Pitting corrosion of heat-treatable aluminium alloys and welds: A reveiw. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 57, n. 6, p. 593-610, 2004.

REHIM, S. S. A.; HASSAN, H. H.; AMIN, M. A. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. **Applied Surface Science**, 187, n. 3-4, p. 279-290, 2002.

REHIM, S. S. A.; HASSAN, H. H.; AMIN, M. A. Chronoamperometric studies of pitting corrosion of Al and (Al-Si) alloys by halide ions in neutral sulphate solutions. **Corrosion Science**, 46, n. 8, p. 1921-1938, 2004.

RYNDERS, R. M.; PAIK, C. H.; KE, R.; ALKIRE, R. C. USE OF IN-SITU ATOMIC-FORCE MICROSCOPY TO IMAGE CORROSION AT INCLUSIONS. **Journal of the Electrochemical Society**, 141, n. 6, p. 1439-1445, 1994.

SATO, N. THEORY FOR BREAKDOWN OF ANODIC OXIDE FILMS ON METALS. **Electrochimica Acta**, 16, n. 10, p. 1683-&, 1971.

SHAW, B. A.; DAVIS, G. D.; FRITZ, T. L.; OLVER, K. A. A MOLYBDATE TREATMENT FOR ENHANCING THE PASSIVITY OF ALUMINUM IN CHLORIDE-CONTAINING ENVIRONMENTS. **Journal of the Electrochemical Society**, 137, n. 1, p. 359-360, 1990.

STREHBLOW, H. H.; WENNERS, J. INVESTIGATION OF PROCESSES ON IRON AND NICKEL ELECTRODES AT HIGH CORROSION CURRENT DENSITIES IN SOLUTIONS OF HIGH CHLORIDE CONTENT. **Electrochimica Acta**, 22, n. 4, p. 421-427, 1977.

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

SMIALOWSKA, Z. S. **Pitting Corrosion of Metals.**

SZKLARSKASMIALOWSKA, Z. INSIGHT INTO THE PITTING CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM-ALLOYS. **Corrosion Science**, 33, n. 8, p. 1193-1202, 1992.

TESTER, J. W.; ISAACS, H. S. DIFFUSIONAL EFFECTS IN SIMULATED LOCALIZED CORROSION. **Journal of the Electrochemical Society**, 122, n. 11, p. 1438-1445, 1975.

Aluminum Standards and Data 2000 and/or International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys, **THE ALUMINUM ASSOCIATION, I.**, 2001.

UHLIG, H. H. ADSORBED AND REACTION-PRODUCT FILMS ON METALS. **Journal of the Electrochemical Society**, 97, n. 11, p. C215-C220, 1950.

URQUIDI, M.; MACDONALD, D. D. SOLUTE-VACANCY INTERACTION-MODEL AND THE EFFECT OF MINOR ALLOYING ELEMENTS ON THE INITIATION OF PITTING CORROSION. **Journal of the Electrochemical Society**, 132, n. 3, p. 555-558, 1985.

VERHOFF, M.; ALKIRE, R. Experimental and modeling studies of single pits on pure aluminum in pH 11 NaCl solutions I. Laser initiated single pits. **Journal of the Electrochemical Society**, 147, n. 4, p. 1349-1358, 2000.

VERMILYEA, D. A. CONCERNING CRITICAL PITTING POTENTIAL. **Journal of the Electrochemical Society**, 118, n. 4, p. 529-+, 1971.

VIJH, A. K. PITTING POTENTIALS OF METALS - CASE OF TITANIUM. **Corrosion Science**, 13, n. 10, p. 805-806, 1973.

WEI, R. P.; LIAO, C. M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, 29, n. 4, p. 1153-1160, 1998.

WONG, K. P.; ALKIRE, R. C. LOCAL CHEMISTRY AND GROWTH OF SINGLE CORROSION PITS IN ALUMINUM. **Journal of the Electrochemical Society**, 137, n. 10, p. 3010-3015, 1990.