

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais



Trabalho de Formatura de 1996

Determinação do Potencial de Pite para Ligas de  
Alumínio AA 5052 pelo Método Potenciostático

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004211

Fábio Mimura

Orientadora: Prof. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

## **Índice**

1. Apresentação.....	02
2. Objetivo.....	03
3. Introdução Teórica.....	04
3.1 Características Gerais do Alumínio.....	04
3.2. Propriedades do Alumínio.....	05
3.3. As Ligas Alumínio-Magnésio.....	06
3.4. Considerações sobre a Corrosão do Alumínio.....	08
3.5. Tipos de Corrosão.....	10
3.5.1. Corrosão Galvânica.....	11
3.5.2. Corrosão por Pite.....	12
3.5.3. Corrosão Intercristalina.....	14
3.5.4. Corrosão sob Tração.....	15
3.5.5. Corrosão em Fresta.....	16
4. Procedimentos Experimentais.....	16
4.1. Preparação dos Corpos de Prova.....	16
4.2. Ensaio Eletroquímico.....	18
4.3. Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	22
5. Resultados e Discussão.....	22
5.1. Resultados dos Ensaio Eletroquímico.....	22
5.2. Análise dos Exames obtidos no MEV.....	34
6. Conclusão.....	43
7. Referências Bibliográficas.....	46

## **1. Apresentação**

**Tema do Trabalho:** Aplicação do método potenciostático na determinação do potencial de pite para ligas de alumínio em meios contendo íons cloreto.

**Orientadora:** Professora Doutora Neusa Alonso-Falleiros

Este trabalho objetiva realizar a investigação do melhor valor para o potencial de pite e o entendimento do mecanismo desse tipo de corrosão para ligas de alumínio do tipo AA 5052.

O tema para este trabalho de formatura foi proposto pela professora Neusa Alonso Falleiros.

Este trabalho será dividido em cinco etapas:

1. Introdução teórica;
2. Procedimento experimental;
3. Resultados obtidos;
4. Discussão;
5. Conclusão.

## 2. Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho é a determinação do melhor valor para o potencial de pite e o entendimento do mecanismo de corrosão nas ligas de alumínio do tipo AA 5052.

O potencial de pite normalmente é determinado através do método potenciodinâmico de polarização de ligas de alumínio em meios contendo íons cloreto. O método potenciostático tem sido uma alternativa para a investigação do melhor valor do potencial de pite e para o entendimento do mecanismo desse tipo de corrosão em aços inoxidáveis. Já existe na literatura trabalhos onde o método potenciostático foi aplicado para o alumínio puro, sendo obtidos resultados interessantes.

Para atingir estes objetivos, o trabalho foi dividido nas etapas já descritas, porém, agora mostradas mais detalhadamente.

- Introdução teórica

  - Revisão Bibliográfica

- Procedimento experimental

  - Preparação dos corpos de prova

  - Ensaio eletroquímico realizados

  - Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

  - Exames metalográficos

- Resultados obtidos

- Discussão dos resultados

- Conclusão.

### 3. Introdução Teórica

#### 3.1 Características Gerais do Alumínio (Finardi 1985; American Society for Metals 1987; Hatch 1984)

A produção industrial do alumínio é bastante recente. Em 1882 este material contava com uma produção global de apenas de 2 ton. Em 1890 a produção mundial já era de 6.700 ton, indo para mais de 100.000 ton em 1916. Em 1939, de quase 700.000 ton e alcançou, em 1943, quase 2 milhões de toneladas produzidas.

Atualmente o alumínio é o material mais utilizado na fabricação de peças, depois do ferro. O alumínio e suas ligas tem grande importância técnica devido às suas características:

- baixa densidade (2.6 a 2.8 g/cm<sup>3</sup>);
- elevada relação resistência/peso;
- elevada resistência a corrosão;
- endurecibilidade de muitas ligas;
- facilidade de fabricação;
- possibilidade de tratamento superficiais;
- aparência;
- rapidez na usinagem em comparação com materiais com o aço.

O alumínio possui algumas características que o tornam importante em diversas aplicações. São elas: abundância no planeta Terra; boa resistência à corrosão; baixa densidade; trabalhabilidade; boa condutibilidade térmica; boa condutibilidade elétrica e afinidade pelo oxigênio.

Entre os metais não-ferrosos é o que sofreu maior impulso de produção, ocupando hoje a primeira posição. A produção de alumínio primário no mundo, hoje, se encontra em torno de 15 milhões de toneladas por ano. No Brasil, o crescimento da produção de alumínio primário também atingiu níveis extraordinários, confirmando sua posição de quarta maior produtora do ocidente e quinta maior mundial.

Em ordem de importância decrescente, as principais aplicações do alumínio são: construção civil; transportes, containers e embalagens; eletricidade; bens de consumo duráveis; máquinas e equipamentos.

### 3.2 Propriedades do Alumínio: (American Society for Metals 1987; Finardi 1985)

A tabela 1 mostra algumas das principais propriedades físicas do alumínio puro.

Estrutura cristalina	CFC
Peso Atômico (u.m.a)	26,98154
Densidade $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.6989
Contração de solidificação (%)	6.5
Temperatura de fusão (°C)	660.4
Temperatura de ebulição (°C)	2494
Condutibilidade elétrica volumétrica (%IACS)	64.94
Condutibilidade térmica a 25 °C (W/m °C)	247

Tabela 1: propriedades físicas do alumínio puro

Possuindo um sistema cúbico de face centrada, o alumínio é caracterizado por elevado alongamento, como pode ser observado na tabela 2.

	Estado recozido	Estado encruado a 90%
Limite de resistência (MPa)	40 a 50	120 a 140
Limite de escoamento (MPa)	15 a 20	100 a 120
Dureza Brinell (Kg/mm <sup>2</sup> )	12 a 16	27
Alongamento	50 a 70	8 a 12

Tabela 2: Propriedades mecânicas do alumínio puro

### 3.3. As ligas Alumínio-Magnésio (Mondolfo 1976)

O trabalho em questão utiliza ligas de alumínio do tipo AA 5052, que são, essencialmente, ligas alumínio-magnésio. Estas ligas apareceram em torno do ano 1900, mas seu desenvolvimento foi lento, devido a algumas dificuldades encontradas em sua preparação.

Essas ligas são mais leves que o alumínio puro e tem como característica uma boa resistência à corrosão e um limite de fadiga alto.

Essa resistência à corrosão é considerada excelente tanto em ambiente atmosférico como em água salgada. Porém o teor de impurezas afeta de modo acentuado essa resistência, sendo que as ligas mais impuras possuem resistência à corrosão pobre. De um modo geral, teores de cobre acima de 0.1% diminuem consideravelmente a resistência à corrosão. Ferro e silício acima de 0.45% diminuem a ductilidade e o silício, isoladamente e acima deste valor, diminui o limite de resistência.

Como a densidade do magnésio é  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , a adição deste elemento ao alumínio diminui a densidade dessas ligas para aproximadamente  $2,23 \text{ g/cm}^3$ .

As propriedades mecânicas das ligas de alumínio-magnésio são descritas na tabela 3.

ASTM	UNS	Estado	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	BH (Kg/mm)
5052	A95052	O	195	90	25	47
		H34	264	214	10	68
		H38	290	255	7	77

Tabela 3: propriedades mecânicas da liga AA 5052

A presença de umidade nos fornos de tratamento térmico causa a oxidação interna das ligas de alumínio-magnésio, o que é muitas vezes acompanhado de formação de bolhas superficiais (blisters).

As ligas de alumínio-magnésio mais utilizadas são ligas trabalhadas, que contêm até no máximo 5% de magnésio, aproximadamente. Essas ligas não são endurecíveis por tratamento térmico, sendo encruadas quando for requerida maior resistência mecânica. O cromo e o manganês melhoram as propriedades mecânicas e diminuem a susceptibilidade à corrosão por pite e corrosão sob tensão.

As ligas com menor teor de magnésio, até 1,41%, são usadas em molduras e frisos anodizados de automóveis. As ligas com teor de magnésio superior a 2,5% são usadas em tanques de tubulação de combustível, equipamentos de transporte, vasos de pressão, painéis de carrocerias de veículos e outras aplicações requerendo uma boa combinação de resistência à corrosão, resistência mecânica moderada e boa soldabilidade.

### 3.4 Considerações Sobre a Corrosão do Alumínio (Evans 1968; Varley 1970; National Association of Corrosion Engineers 1986)

O alumínio é um metal extremamente reativo que possui uma alta resistência à corrosão em muitos meios devido à presença de um filme de óxido de alumínio fino e altamente aderente. Quando uma superfície de alumínio é exposta ao ar ou à água, uma fina camada de óxido de alumínio começa a se formar imediatamente e cresce rapidamente, fazendo com que qualquer superfície recém exposta do metal fique protegida. A espessura estável dessa camada no ar é de aproximadamente 5nm (50Å). Esse filme é engrossado quando o crescimento se dá na presença de água e de oxigênio a temperaturas elevadas. O diagrama de Pourbaix mostra que o filme de óxido de alumínio é estável numa faixa de pH entre 4.0 e 9.0. Dentro desta faixa de pH, o alumínio e suas ligas geralmente sofrem corrosão localizada preferencialmente à corrosão uniforme. Fora desta faixa de pH o filme de óxido de alumínio se dissolve rapidamente em ácidos e bases fortes, sendo que o alumínio é, então, atacado uniformemente.

O alumínio de alta pureza (99,99% ou mais) é altamente resistente à corrosão por pite, sendo que qualquer adição de elemento de liga tende a diminuir essa resistência. Ele é usado para aplicações em telhados. As ligas da série 5XXX (alumínio-magnésio) e as da série 3XXX (alumínio-manganês) resistem à corrosão por pite quase da mesma forma que o alumínio puro. O alumínio puro e as liga das séries 3XXX, 5XXX e 6XXX são resistentes aos tipos de corrosão localizada mais prejudiciais, que são a esfoliação e o trincamento por corrosão sob tensão (SCC).

Entretanto, as ligas da série 5XXX trabalhadas a frio, contendo mais de 3% de magnésio, podem se tornar suscetíveis à esfoliação e ao trincamento por corrosão sob tensão quando aquecidas por longo tempo sob temperaturas de 80 a 175°C. As ligas de alumínio-magnésio-silício, que são tratáveis termicamente, possuem também boa resistência à corrosão e são empregadas para fins estruturais.

O alumínio fundido possui, normalmente, um grão equiaxial. Formas especiais de processamento podem produzir grãos equiaxiais finos na chapa laminada e em certas formas extrudadas, mas a maioria dos produtos trabalhados (laminação, forjamento ou extrusão) geralmente possuem uma estrutura de grão direcional e anisotrópica.

A tabela 4 mostra uma lista dos potenciais de eletrodo de alguns dos metais mais comuns e das ligas de alumínio, em relação ao eletrodo de referência de calomelano 0.1N:

Metal ou Liga	Potencial (mV)
Magnésio	1730
Al-Zn-Mg	1070
Al-Mg em sol sólida	890
Al-Mg-Cr (5052)	850
Alumínio-99.95%	850
Al-Zn-Mg-Cu-Ni	840
Al-99 %	830
Al-Mg-Si	830
Al-1%Mg <sub>2</sub> Si	830
Aço	780
Cobre	220
Aço Inox	130-430
Latão 60/40	330
Fofo cinzento	780

↓ Aumento de Nobreza

Tabela 4: Potenciais de Eletrodo (escala de calomelano 0.1N)

A durabilidade do alumínio exposto a atmosferas normais de corrosão dependem muito do tipo de ambiente: rural, industrial ou marinho; e da escolha da liga. Os meios de proteção , se existirem, devem depender das condições de serviço bem como dos parâmetros de engenharia requisitados pela estrutura.

### **3.5. Tipos de Corrosão (Varley 1970)**

#### **3.5.1. Corrosão Galvânica**

A maioria dos fenômenos de corrosão podem ser explicados com base na eletroquímica. Se duas placas de metais diferentes (digamos alumínio e cobre) forem imersas num eletrólito e conectadas por um fio, uma corrente da ordem de poucos microamperes fluirá no eletrólito no sentido do alumínio para o cobre, e pelo fio, fora da célula, do sentido do cobre para o alumínio, como mostra a figura 1. Diz-se que o alumínio é anódico em relação ao cobre, embora, por convenção, o potencial do eletrodo do alumínio em relação ao eletrodo padrão de calomelano seja mais negativo que o do cobre.

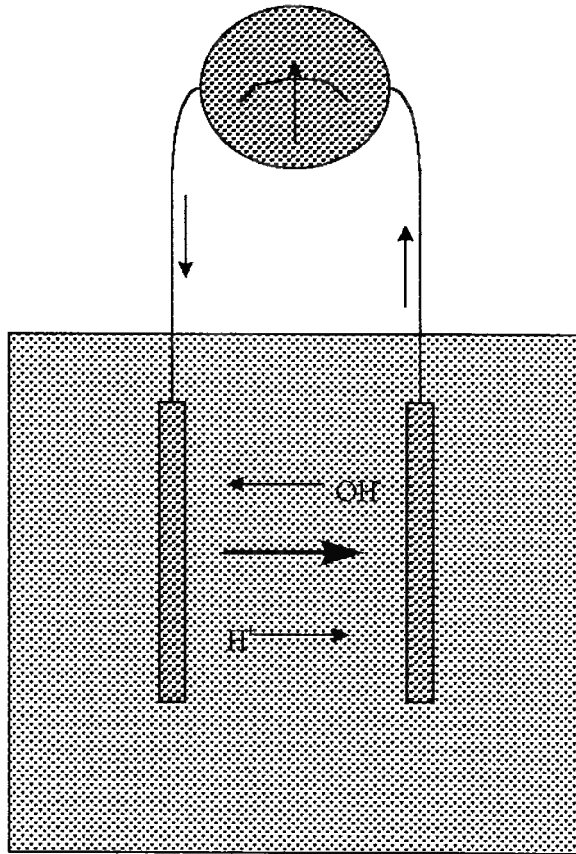


Figura 1: Célula Galvânica

Se dois metais quaisquer estiverem em contato em um meio aquoso, aquele com o maior valor negativo de potencial de eletrodo será anódico em relação ao outro, e sofrerá corrosão preferencialmente por um processo de oxidação. Esta oxidação fornece a energia necessária para direcionar a corrente. Assim, se o alumínio estiver em contato elétrico com quaisquer metais listados acima que tenham menor potencial de eletrodo, ele corroerá preferencialmente pela ação galvânica. Torna-se, desta forma, uma regra muito válida e importante o fato de se evitar o uso de alumínio ou suas ligas na presença de contatos de cobre ou latão num meio corrosivo. Se isto for impossível de se realizar, deve-se tomar a precaução de se separar os dois metais por intermédio de isolantes.

### 3.5.2. Corrosão por Pite: (Varley 1970; National Association of Corrosion Engineers 1986; Evans 1968)

A corrosão uniforme generalizada em alumínio é relativamente incomum de ocorrer, sendo normalmente encontrada em ambientes muito ácidos ou muito alcalinos. Geralmente o ataque se concentra em pontos isolados, onde o filme óxido está fraco ou onde células galvânicas se instalaram. Este tipo de ataque é conhecido como corrosão por pite. Inicialmente, ela penetra no material com maior velocidade, dependendo da liga e do meio. Porém, é uma característica dos pites de alumínio de diminuir sua taxa de corrosão durante o tempo, e depois de dois anos, a taxa de penetração é da ordem de microns por ano, mesmo sob condições severas.

Estudos feitos por Eurof Davies mostraram que para o alumínio imerso em água natural sem a aplicação de uma corrente externa, três fatores são necessários para que ocorra o pite: presença de cobre, bicarbonato de cálcio e íons  $Cl^-$ , além da presença de oxigênio. Se um desses três fatores não estiver presente, não existe o pite mas sim uma pequena perda de massa. Presume-se que o cobre precipite na forma metálica na superfície do alumínio formando um cátodo, e o pite resulta de ataque anódico em pequenos pontos. Nos estudos de Eurof Davies formaram-se bolhas num estágio inicial, com a formação de um produto de corrosão branco ao redor de cada bolha, recobrando-a. A bolha finalmente se desprendia da superfície, fazendo com que o ataque prosseguisse com absorção de oxigênio, podendo ser interrompido com a extinção de oxigênio presente.

O cobre é necessário para o início dos pites, depois sua presença se torna desnecessária. O bicarbonato de cálcio é necessário para reagir com o alcali cáustico formado na reação catódica, que, em contrapartida, anularia a acidez produzida no pite.

Estudos feitos também mostram que as impurezas influem na formação de pites. Experiências em alumínio realizadas por Bond mostraram que para níveis altos de pureza (99,99%; 99,999%) em meios contendo cloreto de sódio e peróxido de hidrogênio mostraram que os pites se relacionam com a segregação das impurezas, e que as ligas de melhor qualidade se mantêm sem pites. As impurezas são ferro, cobre e silício, e elas favorecem o processo catódico (fazendo com que o filme óxido tenha uma condutividade específica maior ou fique mais fino que o restante), e isto traz o potencial para um campo favorável ao pite, sempre na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , pois não há pite sem íons cloreto. O campo de ocorrência ou não dos pites mostrou-se bem estreito: Não ocorreram pites a -750 mV, porém ocorreram a -730 mV da escala de calomelano saturado.

Brenner mostrou que a influência do silício na diminuição da resistência à corrosão do alumínio é pequena se comparada à do cobre.

A maioria daqueles que estudaram os efeitos dos cloretos na produção de corrosão localizada (pite), sob condições em que era esperada uma passividade, atribuem o fato à inclusão dos íons  $\text{Cl}^-$  nos lugares da rede cristalina normalmente ocupados pelos íons  $\text{O}^{2-}$ ; isto aumentaria o número de cátions vagos, o que reduziria o poder protetional do filme óxido e aumentaria a taxa de dissolução do mesmo.

Edeleanu (in Evans 1968) realizou um estudo importante sobre pites. Em alumínio tratado em solução de cloreto de sódio com a presença de uma corrente anódica externa, ele obteve corrosão localizada na qual a taxa de ataque por unidade de área permaneceu constante. Se a corrente externa fosse mudada, a área sob ataque mudaria de tal forma a restaurar a densidade de corrente de corrosão anterior. Analisando os pites em três dimensões, com auxílio de microscópio eletrônico, Edeleanu notou que os pites progridem na forma de túneis estreitos, que freqüentemente mudam de direção com certos ângulos.

### 3.5.3. Corrosão Intercristalina (Varley 1970)

Em algumas ligas é possível que os contornos de grão se tornem anódicos em relação ao interior do cristal, e, desta forma, corroa preferencialmente. Nas ligas de Alumínio-Magnésio esse efeito pode surgir por diferentes motivos. Normalmente o magnésio está em solução sólida, e se ocorrer precipitação da fase  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ), ela estará distribuída e produzirá pouco dano. Sob certas condições, contudo, a exposição prolongada de ligas endurecidas por deformação a frio a temperaturas tropicais, pode promover uma precipitação contínua em contornos de grão da fase  $\beta$ . Este precipitado é anódico em relação ao resto da liga, como pode ser visto na tabela 5, e é, desta forma, atacado preferencialmente, sob condições adversas, dando origem a uma corrosão intercristalina severa.

### 3.5.4. Corrosão Sob Tração (Stress corrosion) (Varley 1970)

A corrosão sob tração pode ser definida como uma rápida propagação de trincas sob a influência combinada de um meio corrosivo e de um esforço de tensão. Nas ligas de alumínio as trincas são tipicamente intercristalinas, e a susceptibilidade à corrosão intercristalina é um requisito.

Considera-se que em tais ligas o processo ocorre em três etapas:

- 1) Formação de um chanfro pelo processo lento da corrosão intercristalina;
- 2) Deformação plástica local na raiz do chanfro que poderá iniciar uma trinca, mas que de qualquer forma, produz uma descontinuidade no filme protetor, expondo metal fresco ao agente corrosivo;
- 3) Ataque rápido do metal exposto levando à reformação da camada de filme e ressurgimento do ataque cristalino comum.

A velocidade do ataque depende muito da magnitude da tensão aplicada e de sua direção em relação à estrutura cristalina. Assim, com a extrusão, uma tensão longitudinal é bem menos grave que uma transversal.

Dos quatro grupos de ligas de alumínio que apresentam corrosão intercristalina (Alumínio-Magnésio, Alumínio-Magnésio-Silício, Alumínio-Zinco-Magnésio e Alumínio-Cobre), somente o grupo de ligas Alumínio-Magnésio-Silício aparentemente não apresenta problemas a esse respeito.

### **3.5.5. Corrosão em Fresta (Varley 1970)**

Uma vez que o progresso de uma corrosão depende da presença de umidade e é acelerada pela acumulação dos produtos de corrosão, qualquer fresta ou trinca numa estrutura é um lugar de perigo em potencial, e medidas para eliminá-los devem ser tomadas.

A corrosão em tais circunstâncias é bem suave, e a profundidade do ataque nem sempre pode ser medida, porém a aparência opaca dessas áreas corroídas, em relação áreas sadias da chapa, torna a ocorrência desse tipo de corrosão um fato bem desagradável e passível de ser evitado. Deve-se, portanto, fazer com que as chapas de alumínio sejam armazenadas em lugares secos e que sejam protegidas durante o transporte.

## **4. Procedimento Experimental**

### **4.1. Preparação dos Corpos de Prova**

O material utilizado para este trabalho foi de uma liga de alumínio, da série 5xxx, mais especificamente, uma liga AA 5052. As amostras foram retiradas de uma chapa laminada de espessura 10 mm.

A especificação da composição da liga AA 5052 está descrita na tabela 6.

Alumínio	Mg	Fe	Cr	Si	Mn	Cu	Zn
97,02	2,30	0,31 (máx 0.40)	0,21	0,10 (máx 0.25)	0,01 (máx 0.10)	0,02 (máx 0.10)	0,03 (máx 0.10)

Tabela 6: Composição da Liga AA 5052 (%) - especificação.

Uma análise química dessa liga realizada pela ALCAN revelou a composição, mostrada na tabela 7:

Alumínio	Mg	Fe	Cr	Si	Mn	Cu	Zn
96.65	2.62	0.26	0.18	0.11	0.03	0.03	0.02

Tabela 7: Análise química da liga AA 5052, realizada pela ALCAN.

Foram cortadas dez amostras, em forma de cubos, com área de lado de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Após lixamento de todas as faces até lixa de grana #600, estas amostras foram embutidas em baquelite, com tempo de cura de 25 minutos (10 minutos a mais que o normal) para evitar problemas de corrosão em fresta.

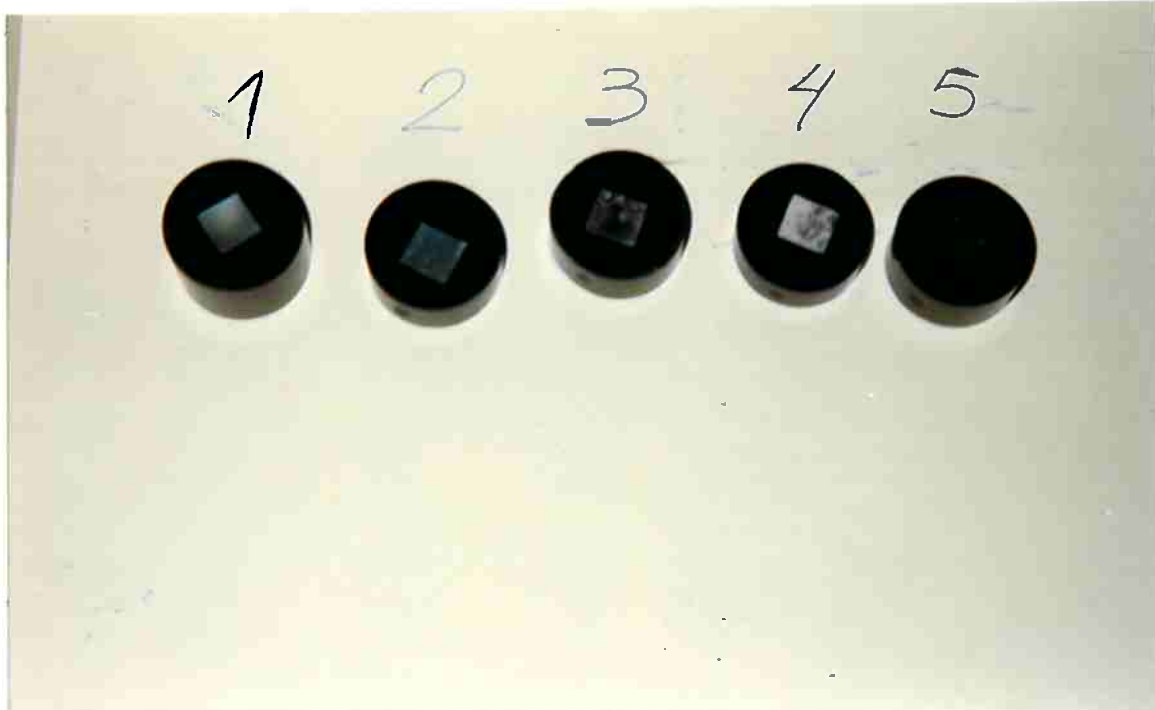
A tabela 8 mostra a relação de cada amostra com sua respectiva área de superfície:

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Área (cm <sup>2</sup> )	1.1	1.1	1.2	1.0	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

Tabela 8: Relação das áreas de cada amostra.

Após o embutimento, as amostras foram submetidas a ensaios potenciodinâmicos, potenciostáticos e exames metalográficos.

A fotografia 1 mostra o aspecto das amostras após embutimento.



Fotografia 1: Disposição das amostras após embutimento.

#### 4.2. Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram a ferramenta utilizada para se tentar alcançar os objetivos de determinação dos potenciais de pite da liga. Foram realizados ensaios eletroquímicos nas amostras, com os seguintes parâmetros:

- ⇒ Equipamento: potenciostato modelo 273 da PAR;
- ⇒ Solução: Cloreto de Sódio (NaCl) 3.5%;
- ⇒ Temperatura:  $(22 \pm 2)$  °C;
- ⇒ Tempo de imersão: 15 minutos
- ⇒ Velocidade de varredura: 1 mV/s;

- ⇒ Densidade de corrente de reversão:  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ;
- ⇒ Eletrodo: Eletrodo de referência de calomelano saturado (ecs);
- ⇒ Acabamento superficial: lixa #600, imediatamente antes da imersão no eletrólito.

De início foram levantadas cinco curvas de polarização cíclica, com as amostras de 1 a 5, com polimento até a lixa #600, a fim de determinar a faixa de potenciais em que seriam efetuados os ensaios potenciostáticos.

O dispositivo do equipamento utilizado neste trabalho está ilustrado na figura 2:

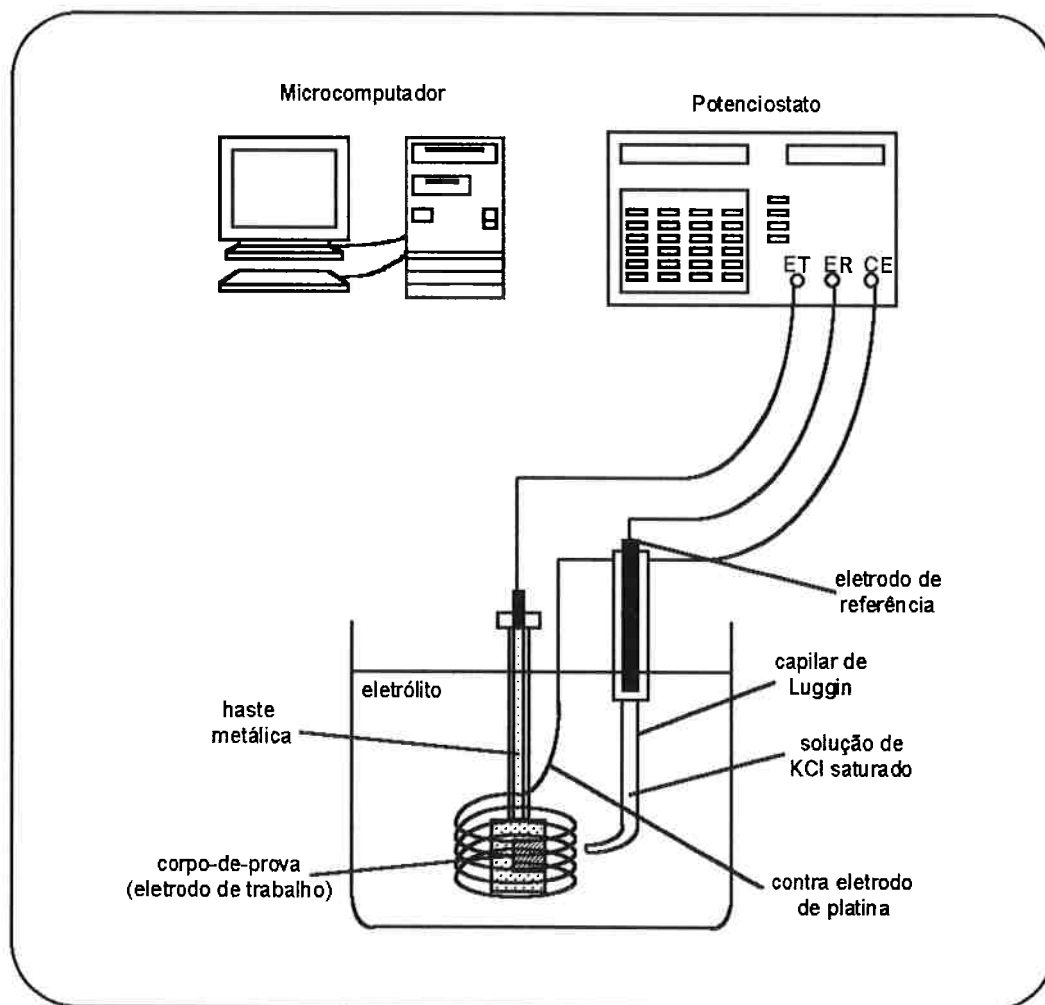


Figura 2 : Layout esquemático do equipamento de pesquisa.

O potenciostato/galvanostato utilizado para estes ensaios está mostrado na fotografia 2:



Fotografia 2: Potenciostato/galvanostato

Após a realização dos ensaios potenciodinâmicos, foram efetuados vários ensaios potenciostáticos, para valores acima e abaixo do potencial de pite médio , a fim de se determinar com maior precisão o potencial de pite da liga.

A fotografia 3 mostra o dispositivo do equipamento utilizado no Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP.



Fotografia 3: Disposição dos equipamentos no Laboratório de Corrosão do PMT-USP.

Para melhor analisar e compreender o mecanismo de corrosão atuante, as amostras foram levadas para exames no microscópio eletrônico de varredura.

#### **4.3. Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um do tipo Jeol, JXA-6400 Electron Probe Microanalyzer. Neste equipamento foi observada a morfologia de corrosão apresentada pelas amostras ensaiadas em diferentes potenciais, bem como a composição qualitativa dos elementos presentes na matriz e na região que apresentou corrosão.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Resultados dos Ensaio Eletroquímicos

Nesta seção estão mostradas as curvas de polarização cíclica e as potenciostáticas obtidas, conforme o disposto no item 4.2.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, nas amostras lixadas até lixa de grana #600, mostraram os resultados descritos na tabela 9:

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média
$E_p$ (mV) <sub>ECS</sub>	-773	-768	-774	-777	-776	$-774 \pm 4$

Tabela 9: Potenciais de pite encontrados pelo método potenciostático

Com esses dados foi calculado o valor do potencial médio de pite da liga obtendo-se o valor de:  $E_p = -774 \pm 4$  (mV)<sub>ECS</sub>.

Nota-se, com certa clareza, que as curvas de polarização cíclica mantiveram-se semelhantes, para as diversas amostras, o que vem a confirmar a reprodutibilidade desse tipo de ensaio nessas ligas de alumínio AA5052.

Os gráficos abaixo mostram as curvas de polarização cíclica obtidas com as amostras de 1 a 5.

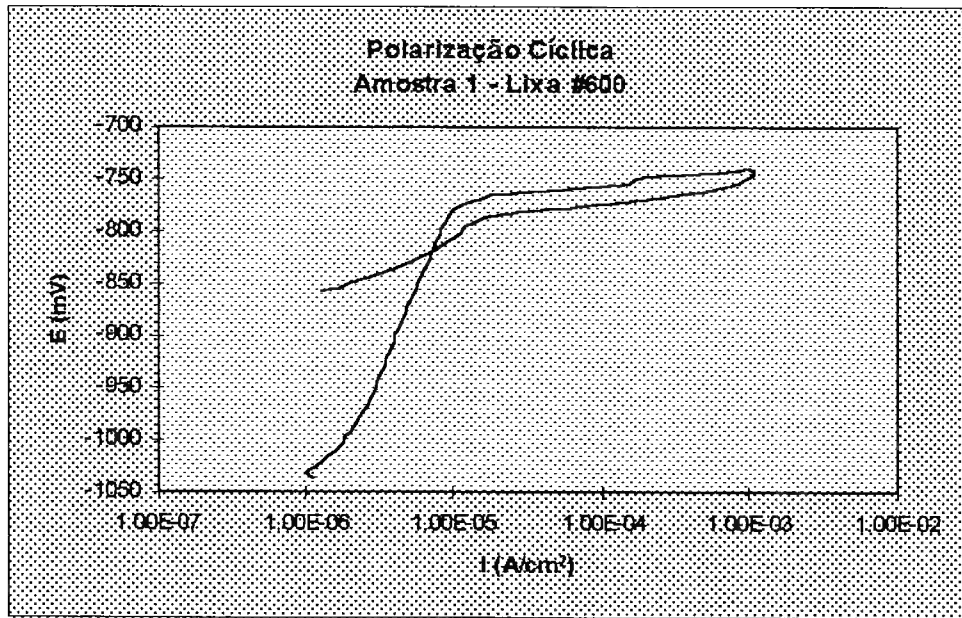


Gráfico 1: Curva de Polarização cíclica - amostra 1 - lixa #600.

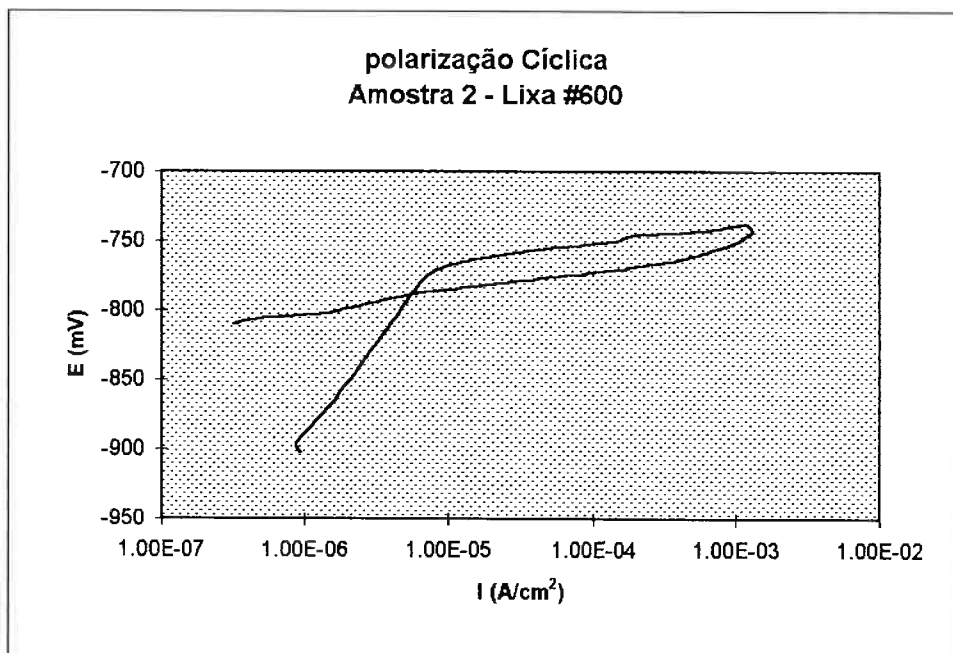


Gráfico 2: Polarização cíclica - amostra 2 - lixa #600

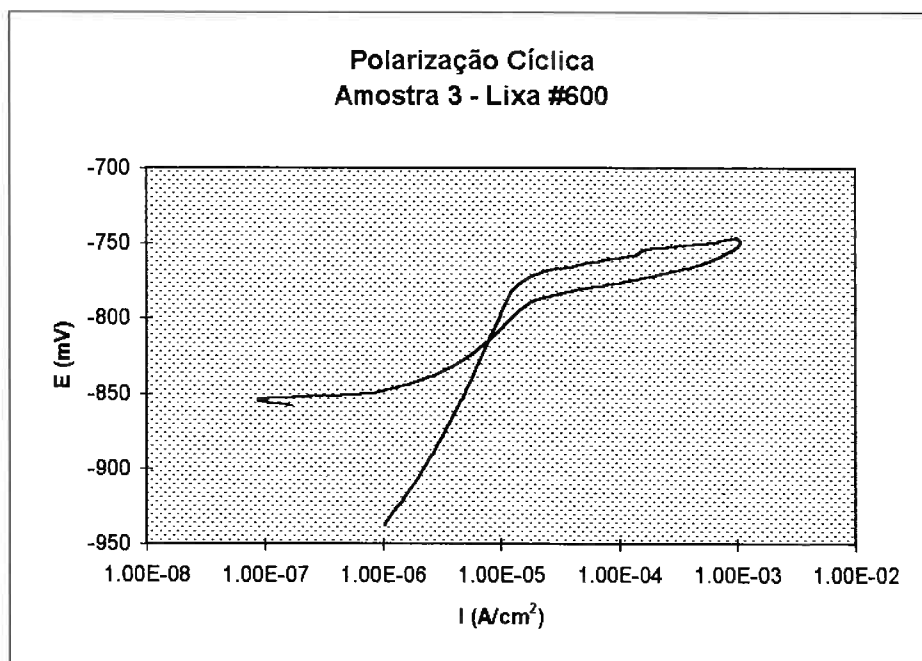


Gráfico 3: Polarização Cíclica - amostra 3 - Lixa #600

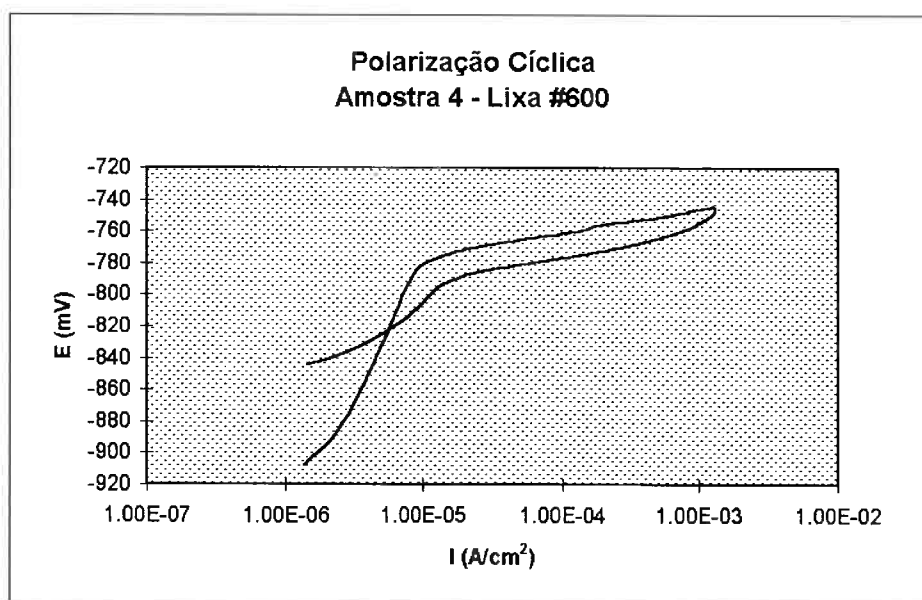


Gráfico 4: Polarização Cíclica - Amostra 4 - Lixa #600

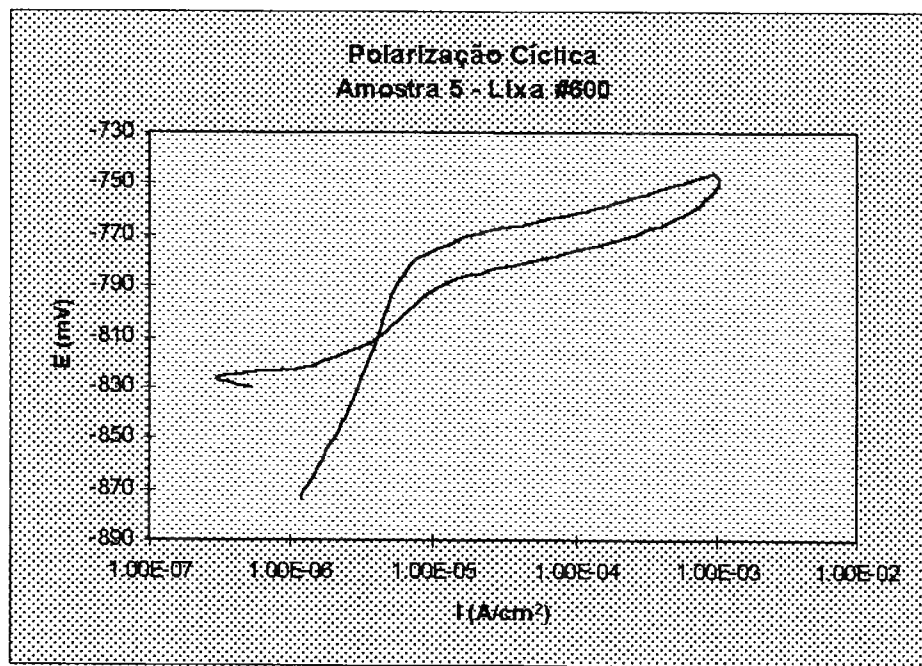


Gráfico 5: Polarização Cíclica - Amostra 5 - Lixa 600

Após a obtenção do valor do potencial médio de pite da liga foram efetuados ensaios potenciostáticos nas amostras lixadas. Os valores dos potenciais aplicados foram baseados no valor do potencial de pite médio da liga AA 5052, obtido através das curvas de polarização cíclica mostradas acima.

Nota-se que existe uma mudança no comportamento da curva da densidade de corrente em função do tempo, na medida em que maiores potenciais são aplicados. Para  $E < E_{p,médio}$  ( $-774 \text{ mV}_{ECS}$ ), observa-se uma aparente estabilização em correntes mais baixas ( $\pm 1,4 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) indicando que não há nenhum tipo de corrosão atuando. (gráficos 6 e 7).

No entanto, para valores de  $E \geq E_{p,médio}$  ( $-774 \text{ mV}_{ECS}$ ), observa-se principalmente um aumento acentuado de  $i$  seguido de uma diminuição e estabilização (em valores não tão baixos como no caso anterior).

Esperava-se que, após a nucleação de um ou mais pites, as curvas potenciostáticas apresentassem um crescimento da densidade de corrente contínuo com o tempo, porém como mostrado nos gráficos abaixo, isso não ocorreu, sendo que, muito pelo contrário. As curvas obtidas apresentaram, logo nos primeiros instantes de ensaio, um valor de pico e depois caíam com tempo, tendendo a um valor constante. Estes ensaios foram feitos com várias amostras, e o mesmo comportamento repetiu-se para todas, confirmando o resultado.

Com o intuito de se forçar ao máximo o surgimento e crescimento do pite, decidiu-se aumentar, cada vez mais, o valor do potencial inicial, para os ensaios potenciostáticos. Mesmo assim, as curvas continuaram apresentando o mesmo comportamento, sendo que a única diferença existente entre elas era o valor do pico de densidade de corrente, que aumentava proporcionalmente ao aumento do potencial.

Os dados descritos na tabela 10 correspondem aos valores de corrente de pico obtida em cada curva potenciostática.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Pot. Inicial (mV)	-734	-714	-674	-500	-400	-200
I/área (mA/cm <sup>2</sup> )	2.6	6.3	11.4	38.9	61.4	102.9

Tabela 10: Densidades de corrente de pico, para vários potenciais iniciais aplicados. Ensaio Potenciostático.

Os gráficos 6 a 15 são os resultados obtidos com os ensaios potenciostáticos.

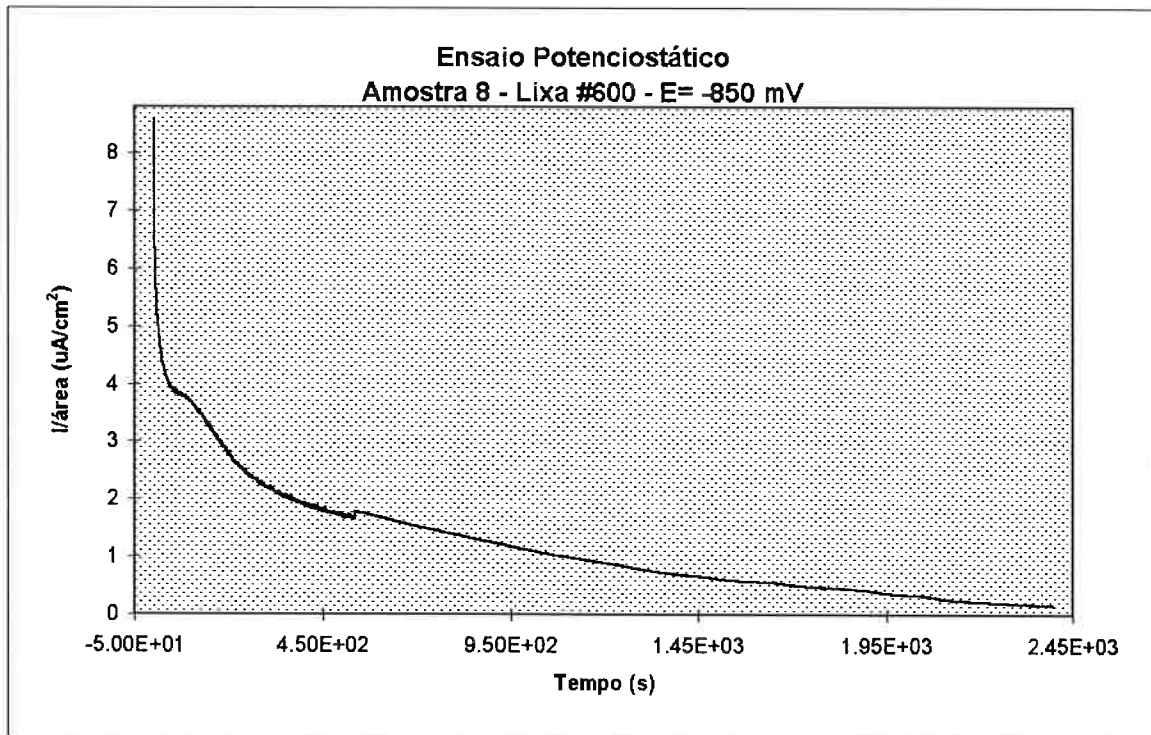


Gráfico 6: Ensaio Potenciostático - Amostra 8 - Lixa #600 - E= -850 mV

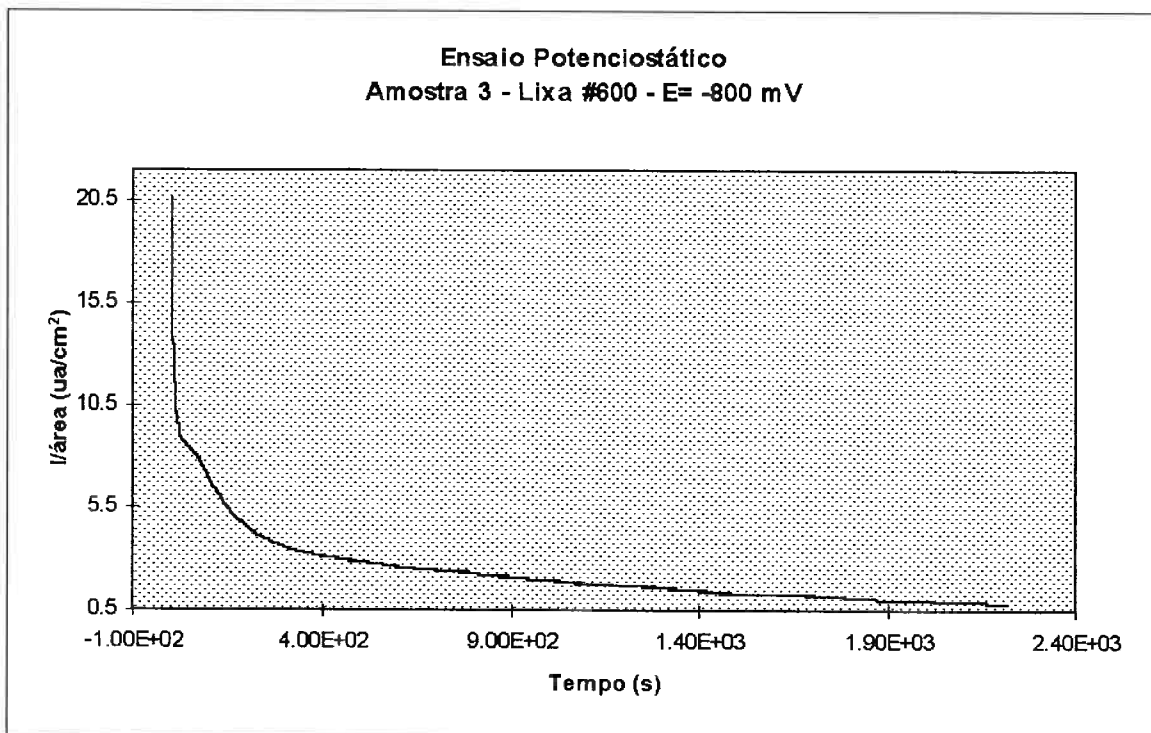


Gráfico 7: Ensaio Potenciostático - Amostra 3 - Lixa #600 - E= -800 mV

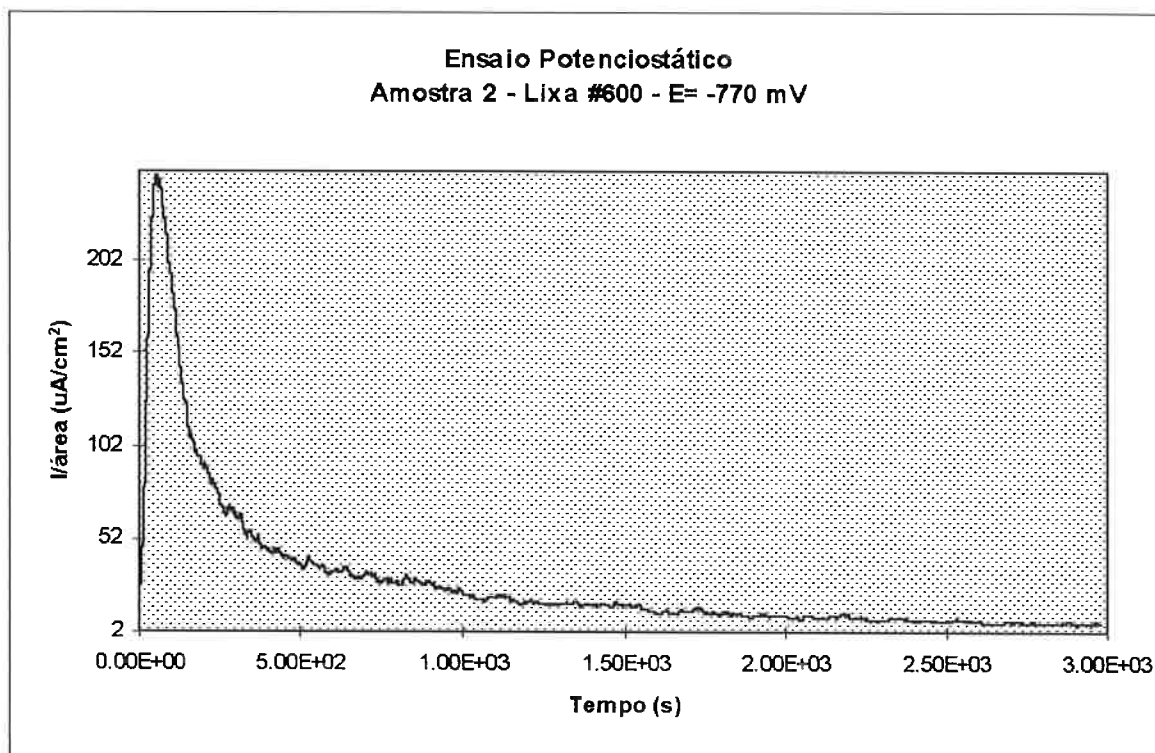


Gráfico 8: Ensaio Potenciostático - Amostra 2 - Lixa #600 - E= -770 mV

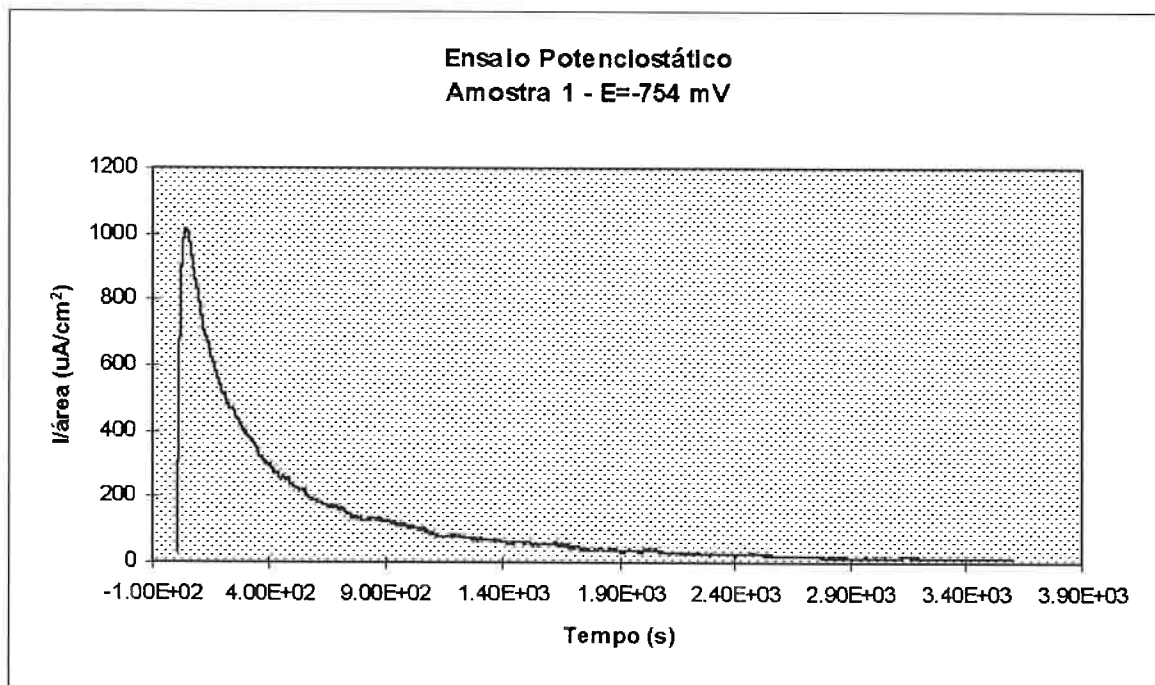


Gráfico 9: Ensaio Potenciostático - Amostra 1 - E= -754 mV - Lixa #600

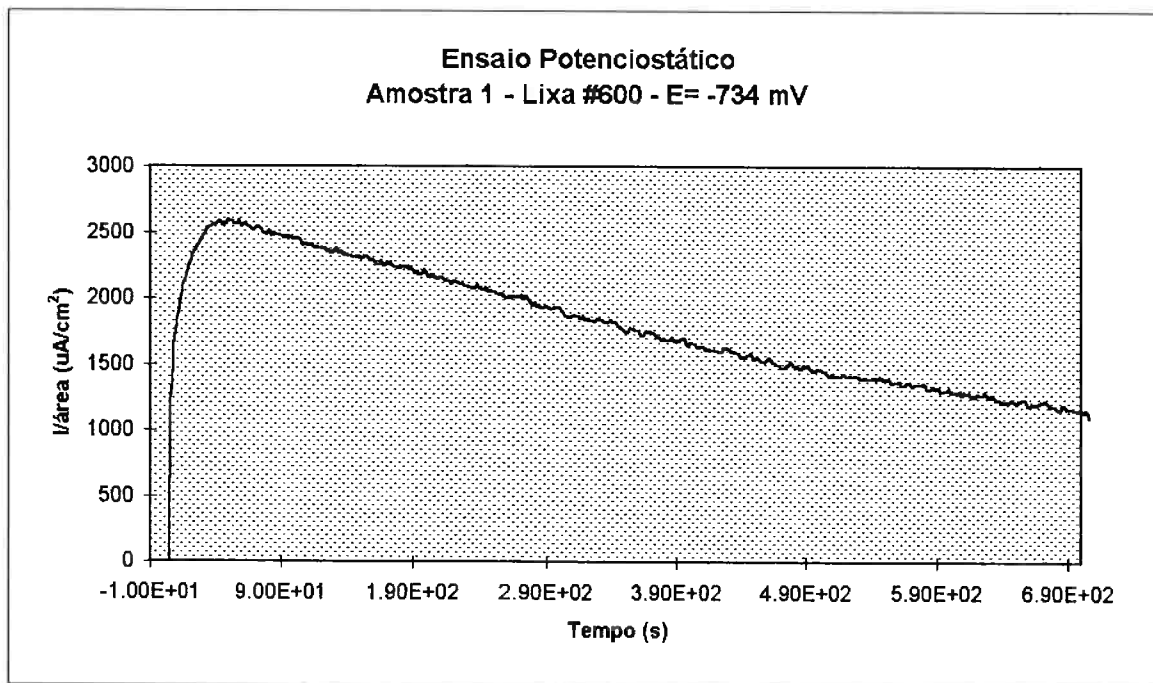


Gráfico 10: Ensaio Potenciostático - Amostra 1 - E=-734 mV - Lixa #600

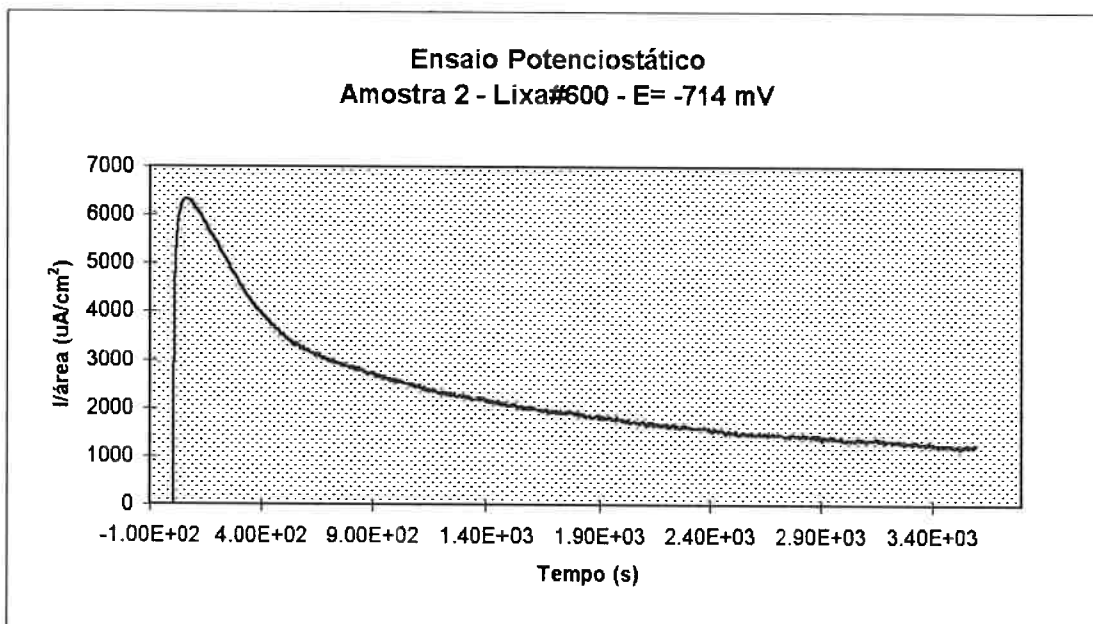


Gráfico 11: Ensaio Potenciostático - Amostra 2 - Lixa #600 - E= -714 mV

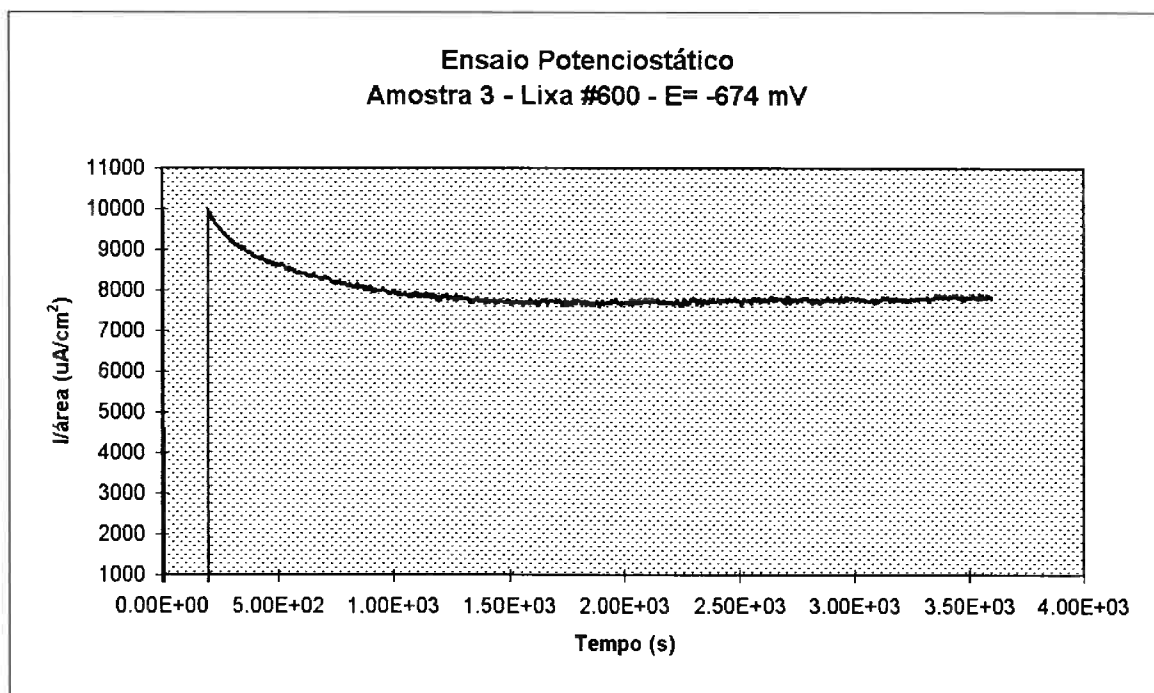


Gráfico 12: Ensaio Potenciostático - Amostra 3 - Lixa #600 - E= -674 mV

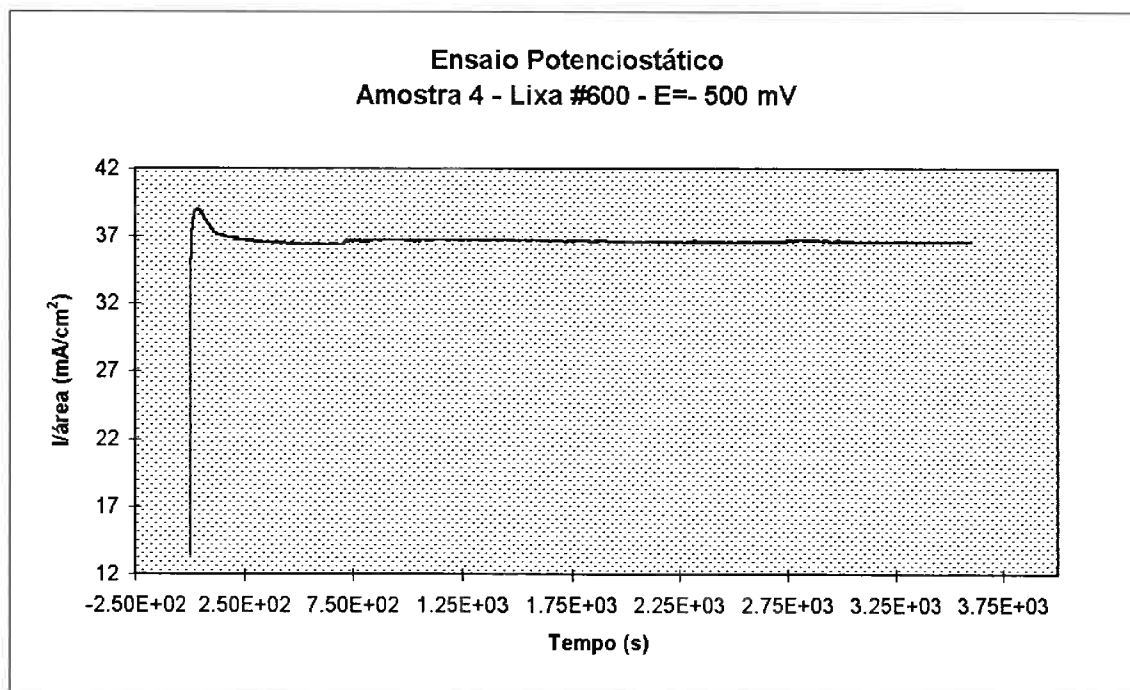


Gráfico 13: Ensaio Potenciostático - Amostra 4 - Lixa #600 - E= -500 mV

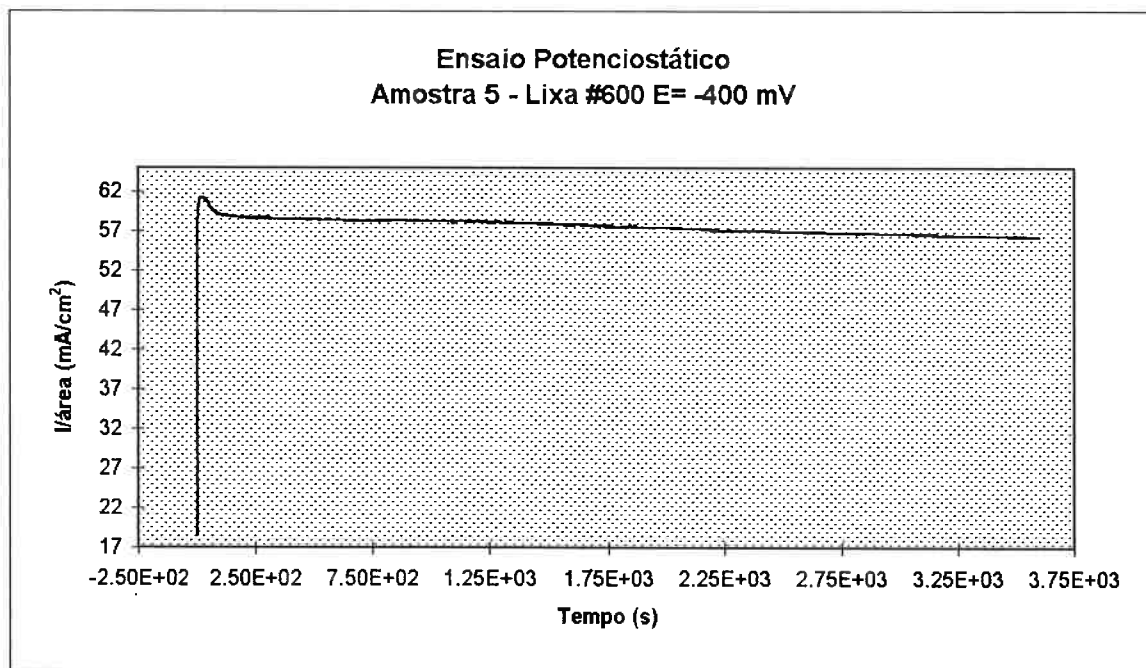


Gráfico 14: Ensaio Potenciostático - Amostra 5 - Lixa #600 - E= -400 mV

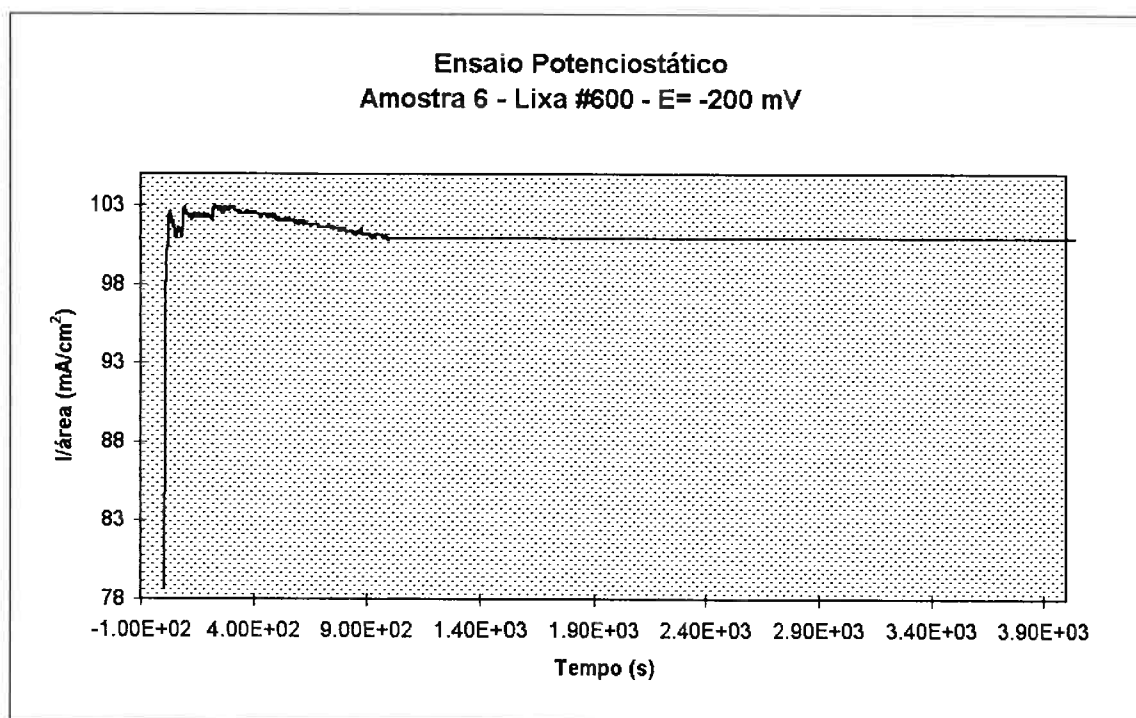


Gráfico 15: Ensaio Potenciostático - Amostra 6 - Lixa #600 - E= -200 mV

A análise destas curvas, juntamente com o resultado obtido no ensaio potenciodinâmico, sugere que o potencial de pite determinado pelo método potenciostático deve ser aquele situado entre os potenciais que originam a nova forma de curva  $i \times t$ , ou seja, no intervalo de potenciais entre:  $-800 < E_p < -770$ .

Vale ressaltar que, no presente trabalho, não está sendo definido um tempo de incubação, o qual é mencionado na literatura para alumínio puro em solução de NaCl 3.0 % (Broli & Holtan 1977).

Foram também realizados ensaios com amostras polidas metalograficamente até 1 micron, para verificação se esta variável influía no desempenho das amostras perante os ensaios.

Foram, então, realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em amostras polidas até 1 micron. A tabela 10 mostra os valores do potencial de pite obtidos.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Mé
$E_p$ (mV) <sub>ECS</sub>	-770	-742	-777	-763

Tabela 11: Potenciais de corrosão ( $E_p$ ) obtidos por polarização potenciodinâmica cíclica em amostras polidas.

O potencial médio de pite ( $E_p = -763 \pm 19$  mV) obtido mostrou-se muito próximo ao obtido com as amostras apenas lixadas até #600 ( $E_p = -774 \pm 4$  mV). Concluiu-se, então, que o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica não apresenta diferença significativa quando se altera a condição da superfície da amostra.

A seguir são mostrados os gráficos cujas curvas forneceram os dados da tabela 11.

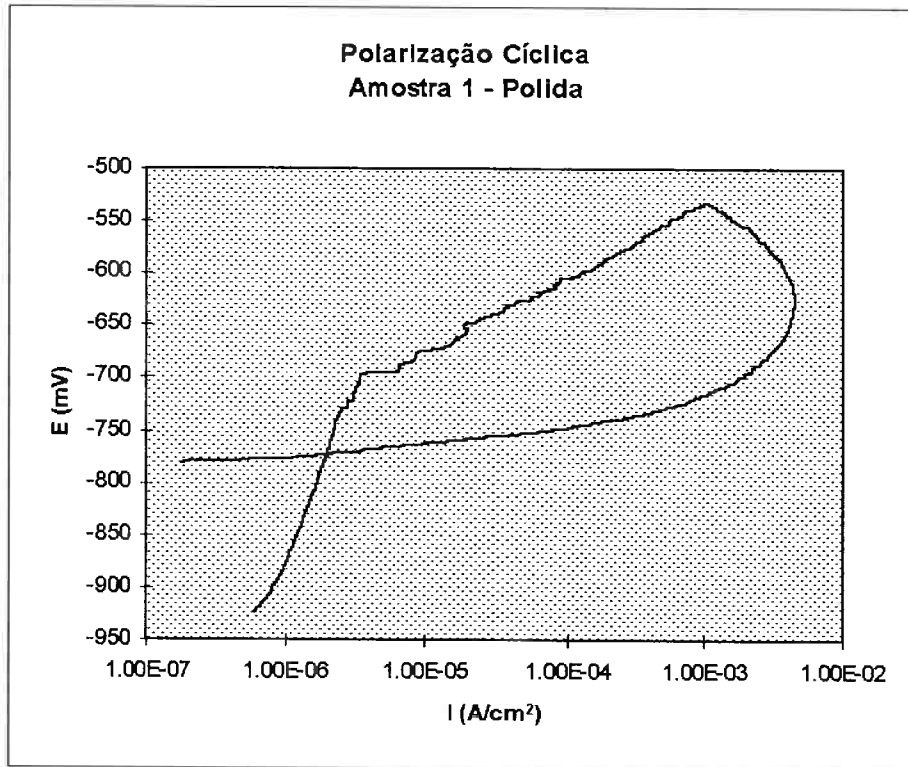


Gráfico 16: Polarização Cíclica - Amostra 1 - Polimento 1 micron

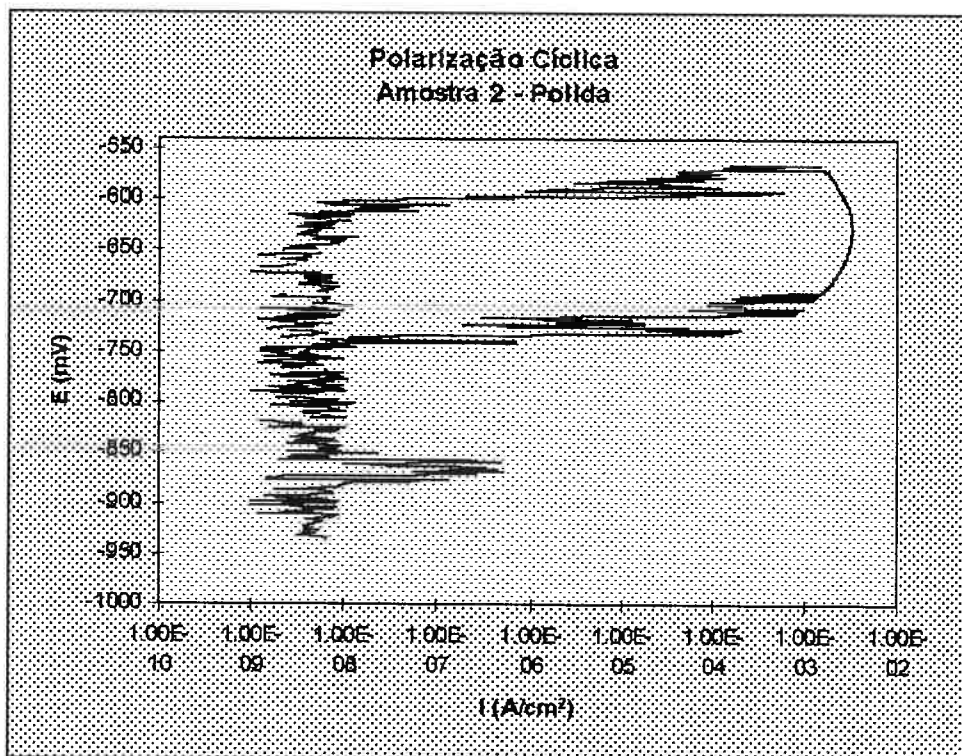


Gráfico 17: Polarização Cíclica - Amostra 2 - Polimento 1 micron

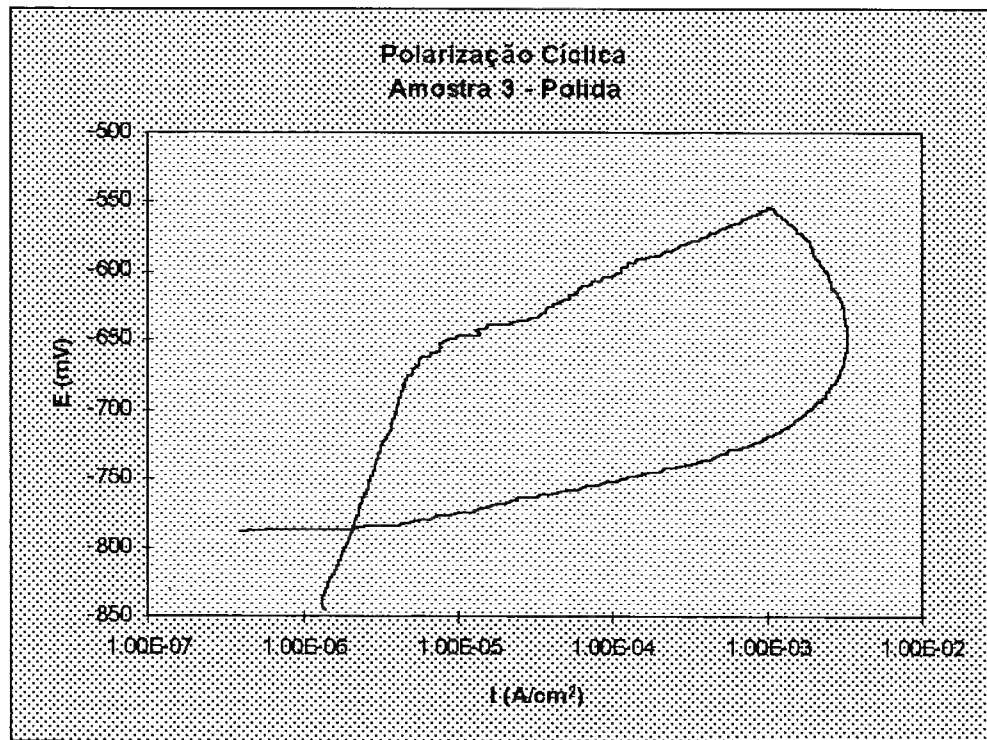


Gráfico 18: Polarização Cíclica - Amostra 3 - Polimento 1 micron

## 5.2. Ensaios em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Com o intuito de se entender melhor o mecanismo de corrosão que estava ocorrendo nas amostras submetidas aos ensaios potenciostáticos, foram realizadas análises no MEV.

Foram escolhidas três amostras, dentre o conjunto. As amostras analisadas ao MEV foram as de números 1, 2 e 9.

A amostra 1 foi lixada até #600 e submetida a um potencial de  $E = -754$  mV. A amostra 2 submeteu-se a um potencial de  $E = -714$  mV, com a mesma condição superficial. A amostra 9 foi polida até 1 micron e depois ensaiada com um potencial de  $E_i = -714$  mV.

A tabela 12 mostra a relação entre as condições superficiais e o potencial aplicado a cada amostra.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 9
Polimento	Lixa #600	Lixa #600	1 micron
Potencial Inicial (mV)	-754	-714	-714

Tabela 12: Relação dos potenciais e condições superficiais das amostras levadas ao MEV

As fotografias 4 a 12 apresentam alguns aspectos da morfologia de corrosão observadas ao MEV. As fotos foram tiradas de uma região característica de corrosão de cada amostra, sendo que foi variado apenas o aumento. Partiu-se de um aumento de 100x, seguido de um de 500x, 1000x e por fim 2000x.

Pela análise das fotos obtidas, nota-se que, para o ensaio potenciostático, a condição superficial é um parâmetro importante, pois, para o mesmo potencial, as amostras com diferentes polimentos mostraram comportamento adverso, sendo que a amostra número 2, lixada até #600, sofreu muito maior ataque corrosivo que a amostra número 9, polida até 1 micron (Fotografias 5 e 6).

Variando-se apenas o potencial, mantendo-se o acabamento na lixa #600, observou-se que o maior valor de potencial promoveu um maior ataque corrosivo, como esperado. A superfície da amostra número 2, submetida a um potencial inicial de  $E = -714$  mV, apresentou áreas de corrosão muito maiores que as da amostra número 1, cujo potencial inicial foi de  $-754$  mV (Fotografias 4 e 5).



Fotografia 4: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 1, E= -754 mV, aumento de 100x. As partes mais claras são regiões de corrosão localizada. Nota-se que essas regiões aparecem dispersas na matriz.



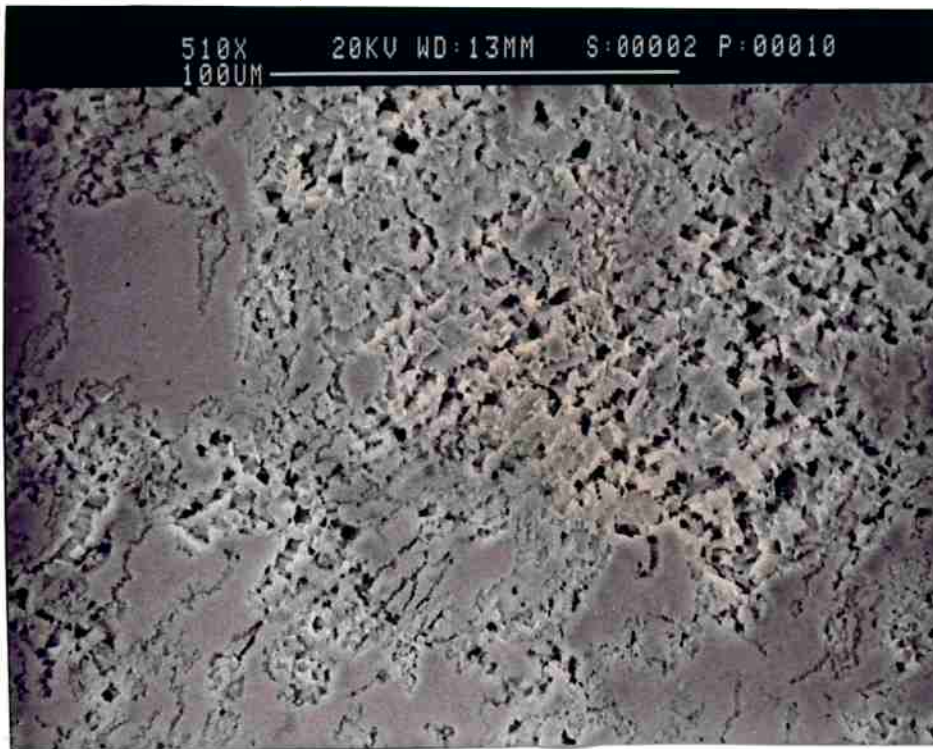
Fotografia 5: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 2, Lixa #600, E= -714 mV, aumento de 100x. Nota-se que nesta amostra a região corroída ocupa quase a totalidade da superfície da amostra.



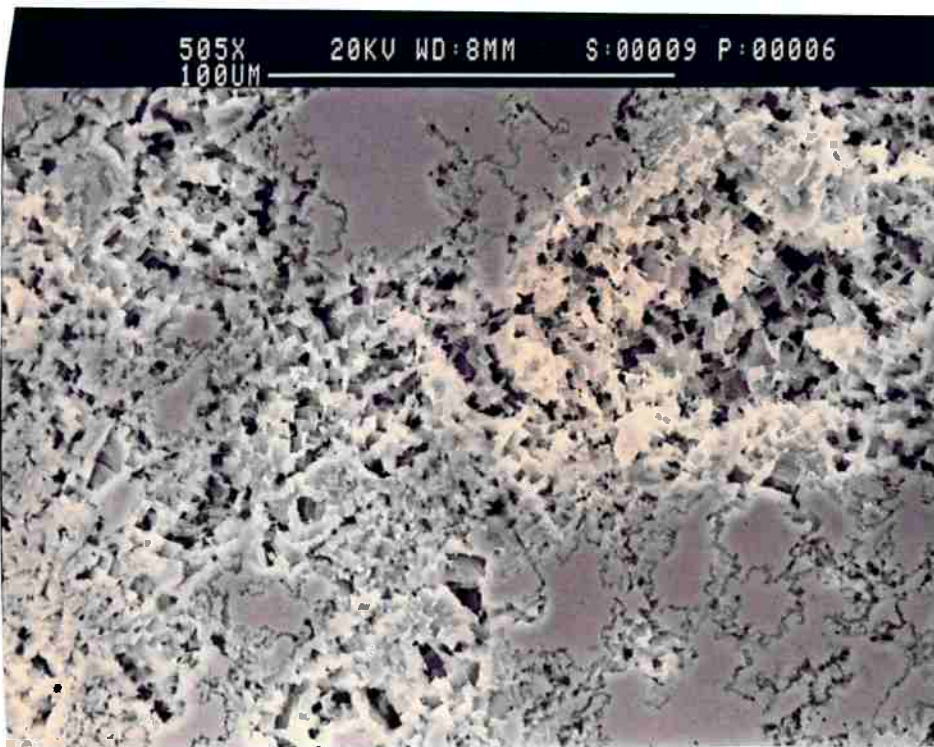
Fotografia 6: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 9, polimento 1 micron,  $E = -714$  mV, aumento de 100x. As partes mais claras são regiões de corrosão localizada. Nota-se que essas regiões aparecem dispersas na matriz e em menor quantidade que na fotografia 4.



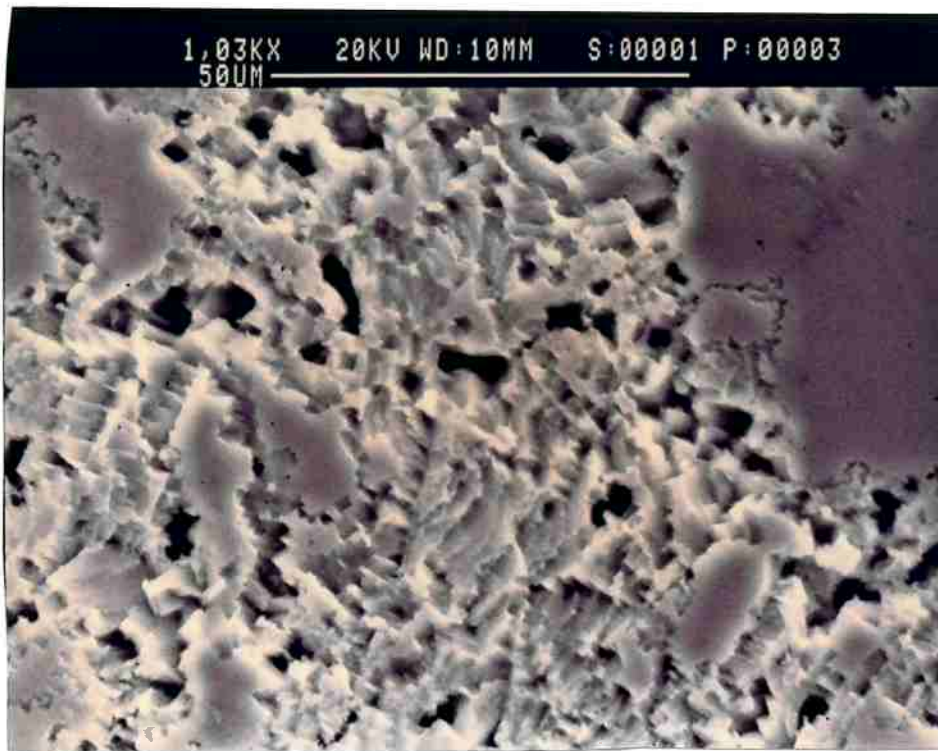
Fotografia 7: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 1, Lixa #600,  $E = -754$  mV, aumento de 500x. As partes mais claras são regiões de corrosão localizada. Nota-se claramente a diferença de tonalidade entre a região corroída (mais clara) e a matriz de alumínio (mais escura). Na região corroída as partes negras são buracos e as brancas são produtos de corrosão depositados.



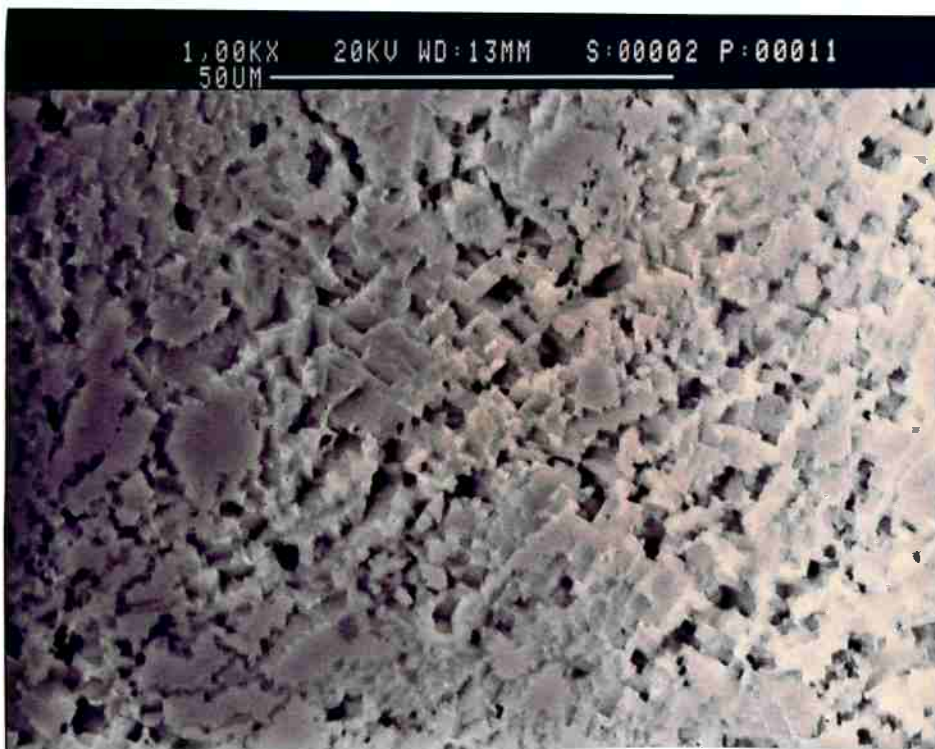
Fotografia 8: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 2, lixa #600,  $E = -714$  mV, aumento de 510x. Esta amostra apresenta as mesmas características da fotografia 7, porém, nota-se aqui que a região corroída é bem maior.



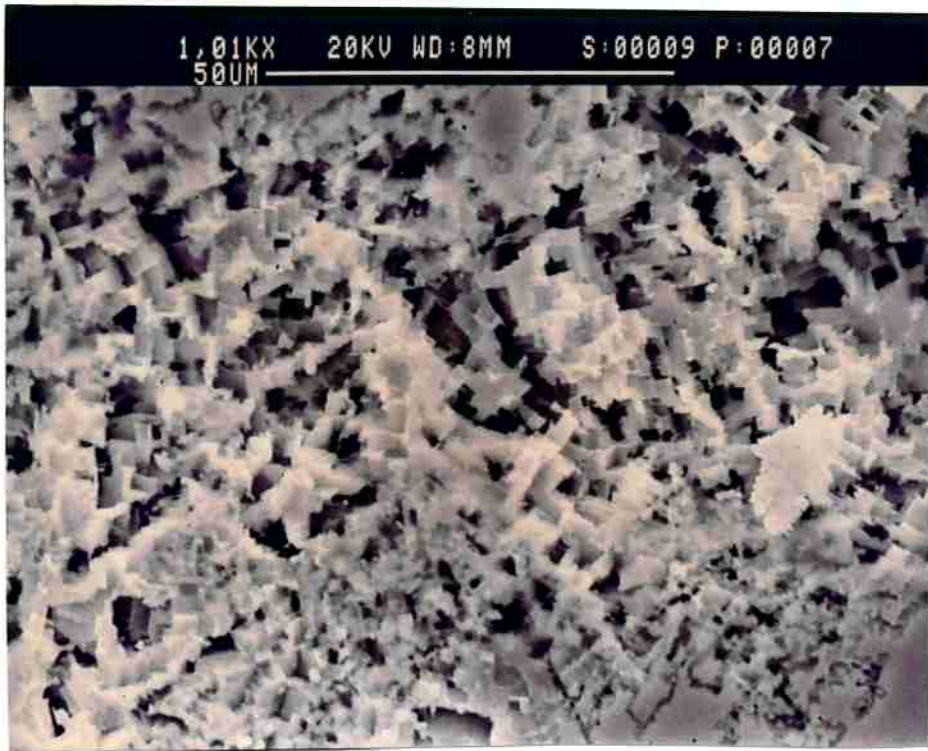
Fotografia 9: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 9, polimento 1 micrometro,  $E = -714$  mV, aumento de 505x. Mesmo com a amostra polida o resultado foi semelhante. A região branca são produtos de corrosão depositados e as partes negras são buracos.



Fotografia 10: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 1, lixa #600,  $E = -754$  mV, aumento de 1030x. Com maiores aumentos pode-se notar, com maior definição, os buracos presentes na microestrutura, e bem ao lado deles os produtos de corrosão se depositam.



Fotografia 11: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 2, lixa #600,  $E = -714$  mV, aumento de 1000x. Nesta amostra, com este aumento, já não se vê mais a matriz, sendo a totalidade da fotografia composta de buracos e produtos de corrosão.



Fotografia 12: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Amostra 9, polimento 1 microm,  $E = -714$  mV, aumento de 1010x. Esta fotografia mostra bem o aspecto tridimensional desta corrosão. Os produtos de corrosão depositados (brancos) aparecem em primeiro plano, sendo notados, ao fundo, os buracos (negros).

A observação dessas fotografias foi útil para a obtenção de possíveis respostas do que estava ocorrendo com essa liga de alumínio AA 5052 quando em ensaio potenciostático.

Notou-se que na fotografia 4 a corrosão localizada iniciava-se em certas regiões, provavelmente pelo mecanismo de pite, porém estes pequenos e dispersos pites não conseguiam crescer para dentro da amostra, perfurando-a, pelo contrário, o que parece ter ocorrido foi uma diminuição e estabilização da densidade de corrente de corrosão em valores não tão elevados. A corrosão crescia lateralmente. Lifka (1995) observou que o pite, em alumínio, tende a parar sozinho (na expressão do autor "self-stopping") dependendo do meio em que esteja submetido. Wood, Sutton, Riley & Malherbe (in: NACE, 1991) mostraram, em seus estudos, que o mecanismo de pite em alumínio e suas ligas está

relacionado com a morfologia do filme de óxido , em quaisquer teores de pureza existentes para o alumínio, e para qualquer que seja o acabamento superficial. Pois sempre apresentarão falhas que promovam lugares propícios para o pite se iniciar. Essas falhas podem ser defeitos superficiais comuns no metal ou podem ser atribuídas à presença de precipitados nas ligas de alumínio, sendo que nas regiões onde há precipitados a espessura do filme de óxido protetor é menor, favorecendo àquela região a ocorrência do pite.

Morfologia semelhante à encontrada no presente trabalho foi mostrada no trabalho de Melo (1994) que estudou a liga de alumínio AA 3004-H39 em solução de ácido acético contendo íons Cl<sup>-</sup>.

Nota-se, também , que a região corroída apresenta tonalidade mais clara que a matriz. Durante os ensaios, observou-se a formação de bolhas na solução, exatamente sobre a superfície das amostras. Os estudos de Eurof Davies (in: Evans 1968) indicaram a formação de bolhas de hidrogênio no estágio inicial de ensaio, sendo que um produto de corrosão branco formava-se ao redor de cada bolha, recobrando-a. Isto pode explicar a tonalidade esbranquiçada da região corroída. Foi realizada uma análise por espectrografia no MEV, sendo observadas as regiões corroídas e a matriz. Obteve-se os resultados mostrados na tabela 13:

	Região corroída	Matriz
Composição	Al Mg Si	Al Mg

Tabela 13: Composição química da superfície da amostra nas duas regiões encontradas.

Apesar do teor de silício nesta liga ser da ordem de 0.11%, a análise do MEV mostrou que a região corroída apresentava este elemento. É sabido que o magnésio e o silício presentes em solução numa matriz de alumínio podem formar um composto intermetálico  $Mg_2Si$ , que proporciona aumento de dureza. Supõe-se, então, que a existência desse precipitado na matriz de alumínio tenha reduzido a espessura do filme óxido, favorecendo à formação de pites naqueles pontos. Deve-se lembrar, também, do  $Mg_5Al_8$ , que tem caráter anódico comparado com a matriz (Mondolfo 1976). Provavelmente foi encontrado um enriquecimento em silício nas regiões corroídas devido à dissolução da matriz e dos precipitados de  $Mg_5Al_8$ , tornando assim a região pobre em alumínio e magnésio, e rica em silício.

As figuras 3 e 4 mostram os resultados obtidos pela espectrografia realizada no MEV.

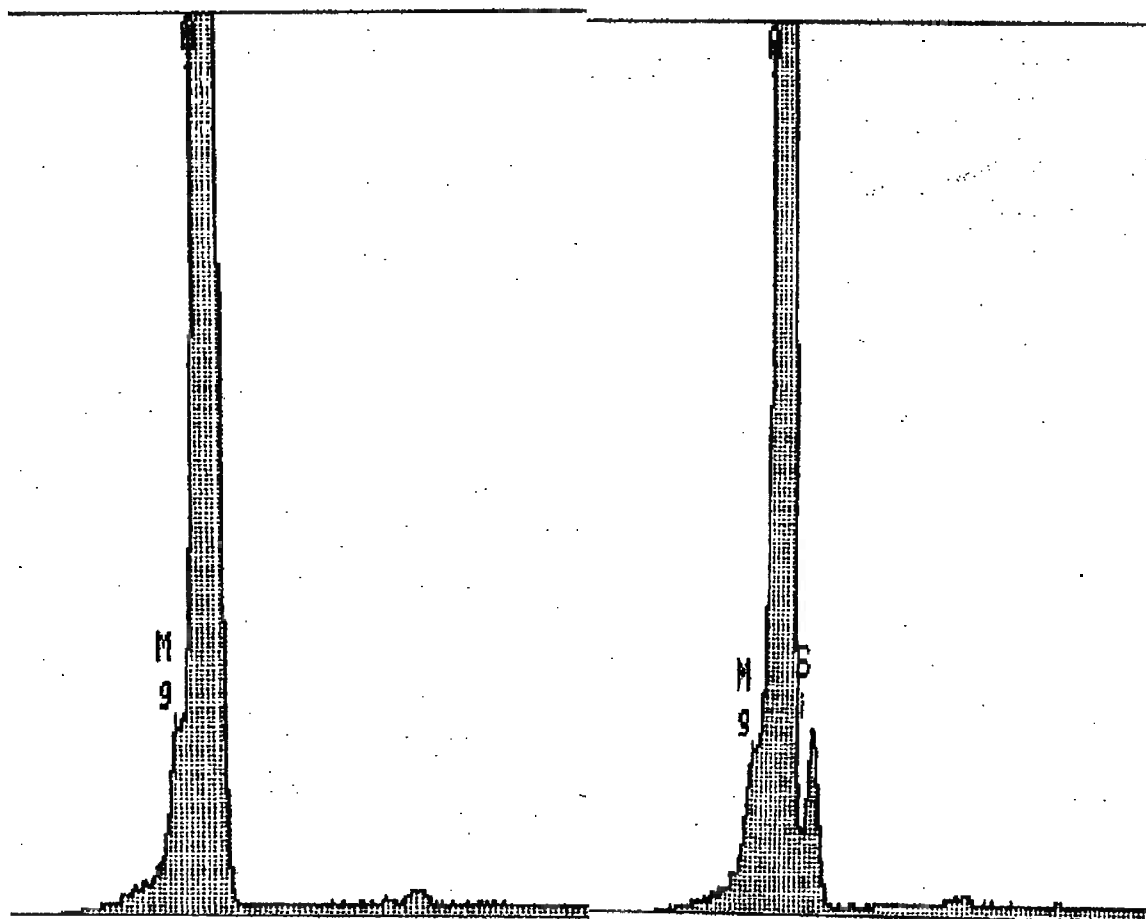


Figura 3: Espectrografia da região da matriz de alumínio      Figura 4: Espectrografia da região corroída

## 6. Conclusão:

A determinação de um potencial de pite para ligas de alumínio utilizando-se do método potenciostático mostrou-se um feito de certa forma inédito, pois não foi achada nenhuma literatura a respeito, sendo que no estudo mais próximo encontrado foram realizados experimentos potenciostáticos sobre amostras de alumínio puro.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica apresentaram resultados, similares aos já obtidos por Hara (1995) em seus estudos sobre a corrosão por pite por métodos potenciodinâmicos, para a mesma liga. Porém, os resultados obtidos nos ensaios potenciostáticos foram inesperados, no sentido em que não foi observado um aumento acentuado da densidade de corrente em função do tempo após a nucleação dos pites. Para se entender melhor o mecanismo de corrosão que estava ocorrendo, foram analisadas amostras no MEV.

Esta análise revelou a ocorrência de corrosão do tipo localizada. Como a liga é à base de alumínio, que é um material que se passiva, e o eletrólito empregado apresenta íons  $\text{Cl}^-$ , o mecanismo atuante desta corrosão localizada é o de corrosão por pite. De fato, sua morfologia foi a de uma corrosão localizada, mas caracterizou-se por apresentar um espalhamento lateral pelo material, contrariando o que era esperado pelo mecanismo de corrosão por pite, que é o aprofundamento da área corroída.

O método potenciodinâmico revelou-se bastante preciso e eficaz na determinação do  $E_{p,médio}$  da liga AA 5052 (fornecendo um valor de  $-774 \pm 4$  mV<sub>ECS</sub>).

Por sua vez, a análise das formas das curvas potenciostáticas permite concluir que  $E_p$  desta liga encontra-se na faixa de  $-800 < E_p < -770$  mV, o que concorda com o método potenciodinâmico.

O método potenciostático permitiu visualizar a cinética de crescimento do pite nesta liga, indicando que embora exista a nucleação do pite, seu crescimento sofre um processo de estabilização, atingindo valores de densidade de corrente pouco elevados.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a imprescindível colaboração da orientadora Neusa Alonso Falleiros, sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas:

- ABAL. Ivo Barone; Produção e consumo Mundial;  
Anuário Estatístico, 1992, p.18;
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metals Handbook.  
10<sup>th</sup> edition, Vol 2, pp 91-92
- EVANS, U. R. The Corrosion of Metals: First Supplementary Volume. Edward  
Arnold Publishers Ltd, London, pp 43-53;
- FINARDI, Apostila: pp 142-146;172-176
- HARA, A. Estudo da Corrosão por Pite em Ligas de Alumínio - Relatório CNPq  
- 1995;
- HATCH, J. E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy  
American Society for Metals. 1984, pp 252-279;
- HOLTAN, H. & Broli, At. Determination of the Characteristic Pitting Potentials  
for Aluminum by use of Potentiostatic Methods;  
The University of Trondheim, N-7034 Norway;
- LIFKA, B. W. Aluminum (and Alloys) Corrosion Tests and Standads -  
Application and Interpretation ASTM, Philadefia - 1995;
- MELO, H. G. Estudo do Comportamento Eletroquímico da Liga de Alumínio  
3004-H39 em Meio de Ácido Acético na Presença e na Ausência de Íons  
Cloreto. Dissertação de Mestrado apresentada à EPUSP. 1994;
- MONDOLFO. L. F. Aluminum Alloys: Structure and Properties  
London-Boston Butterworths. 1976, pp 787-797;

- NACE PUBLICATION. Localized Corrosion  
National Association of Corrosion Engineers. 1971, pp **516-522-526-527**;
- NORONHA, R. B. Estudo da Corrosão da Liga AA 5052 em Ácido Nítrico.  
Trabalho de Formatura. 1994, EPUSP, pp **3-15**;
- VARLEY, P. C. The Technology of aluminum and its alloys  
London-newnes Butterworths. 1970, pp **123-135**.