

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS - PPGEM

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NA CORROSÃO POR PITES DO
ALUMÍNIO EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO FÓRMICO-ÁGUA
E ETANOL-ÁGUA CONTENDO CLORETO**

Francis Regina Farret Darsie
Engenheira Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS - PPGEM

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NA CORROSÃO POR PITES DO
ALUMÍNIO EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO FÓRMICO-ÁGUA
E ETANOL-ÁGUA CONTENDO CLORETO**

Francis Regina Farret Darsie
Engenheira Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
1999

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:.....

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild

Prof. Dr. Iduvirges Lourdes Müller

Prof. Dr. Marcos José Hoffmann de Senna

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

Ao meu filho e amigo Rodrigo que
esteve presente em todos os
momentos, pela compreensão da falta
de tempo, mas nunca de amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela orientação e apoio recebidos na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gerhard Knörnschild pela coorientação, auxílio, apoio e solicitude demonstrados.

Aos meus pais, irmãos e ao meu filho pela compreensão, carinho, amor e estímulo dedicados em todos os momentos.

Aos colegas e aos estagiários do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR) pela colaboração e apoio.

À amiga Cristina Rejane Weber pela presença, carinho e apoio que só encontramos nos verdadeiros amigos.

A Marcus Vinicius Farret Coelho por ser além de primo, um grande amigo.

Às amigas Miriam e Mikele, pelo carinho e colaboração na preparação das amostras.

Ao amigo Antônio Carlos Mota Petry pela cumplicidade, companhia e carinho durante este trabalho.

A Jú pela paciência, atenção e carinho dedicados.

Ao Centro de Microscopia da UFRGS, pela possibilidade da observação das amostras no MEV.

Aos professores e funcionários do PPGEM que sempre se mostraram atenciosos e solícitos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Descrição genérica da corrosão por pite	3
2.1.1 Potencial de pite	8
2.1.2 Potencial de repassivação	9
2.2 Modelos sobre a corrosão por pite	10
2.2.1 A nucleação do pite	10
2.2.1.1 Adsorção	11
2.2.1.2 Penetração	12
2.2.1.3 Quebra mecânica	12
2.2.2 A propagação do pite	14
2.2.3 A repassivação do pite	15
2.2.4 Fatores que determinam o valor do potencial de pite	16
2.3 Influência de alguns parâmetros na corrosão por pite	18
2.3.1 Temperatura do meio	19
2.3.2 Concentração e tipo de ânion agressivo	20
2.3.3 Agitação	21

2.3.4 pH	21
2.3.5 Elementos de liga	22
2.3.6 Efeito da velocidade de varredura	22
2.3.7 Influência da concentração de água	23
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 Materiais	25
3.1.1 Corpos de prova	25
3.1.1.1 Preparação dos corpos de prova	25
3.1.2 Soluções	26
3.1.3 Célula eletroquímica	27
3.2 Métodos	29
3.2.1 Determinação da solubilidade de NaCl nos eletrólitos utilizados	29
3.2.2 Condutividade	30
3.2.3 Testes potenciodinâmicos	30
3.2.4 Testes galvanostáticos	31
3.2.5 Microscópio eletrônico de varredura	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Condutividade dos eletrólitos	33
4.2 Solubilidade de NaCl nos eletrólitos	34
4.3 Ensaio potenciodinâmico	34
4.4 Ensaio galvanostático	40
4.4.1 Ensaio em etanol	40

4.4.2 Ensaaios em ácido fórmico	42
4.5 Influência da concentração de H ₂ O no E _p	43
4.6 Morfologia do ataque por pites	46
4.6.1 Ensaaios potenciodinâmicos	46
4.6.1.1 Soluções de etanol/x%H ₂ O a 0,019mol.L ⁻¹ NaCl	46
4.6.1.2 Soluções de etanol/x%H ₂ O a 0,1mol.L ⁻¹ NaCl	50
4.6.2 Ensaaios galvanostáticos	54
4.6.2.1 Soluções de etanol/x%H ₂ O a 0,019mol.L ⁻¹ NaCl	54
4.6.2.2 Soluções de etanol/x%H ₂ O a 0,1mol.L ⁻¹ NaCl	57
4.6.2.3 Soluções de ácido fórmico/x%H ₂ O a 0,1mol.L ⁻¹ NaCl	60
4.7 A influência da água no pite do alumínio	63
5 CONCLUSÕES	67

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Célula eletroquímica confeccionada em vidro, utilizada para os experimentos eletroquímicos 28
- Figura 4.1: Condutividades das soluções de etanol e de ácido fórmico plotadas em função da concentração de água. 33
- Figura 4.2: Solubilidade de NaCl das soluções de etanol e de ácido fórmico plotadas em função da concentração de água. 34
- Figura 4.3: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (idas e voltas) do Al5N nas diferentes soluções de água/etanol a 0,019mol/L de NaCl. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 35
- Figura 4.4: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (idas e voltas) do Al5N nas diferentes soluções de água/etanol a 0,1mol/L de NaCl. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 36
- Figura 4.5: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas a baixas densidades de corrente ($0,1\text{mA}/\text{cm}^2$) para Al5N, na concentração de 0,019mol/L de NaCl. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 37
- Figura 4.6: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas a baixas densidades de corrente ($0,1\text{mA}/\text{cm}^2$) para Al5N, na concentração de 0,1mol/L de NaCl. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 37
- Figura 4.7: Valores de $i_{\text{máx}}$ dos testes potenciodinâmicos versus a concentração de água para as soluções 0,1mol/L e 0,019mol/L de NaCl em etanol/x% H_2O 38

- Figura 4.8: Potenciais em que $i \rightarrow i_{pass}$ no retorno da varredura versus a concentração de água para as soluções 0,1mol/L e 0,019mol/L de NaCl em etanol/x% H_2O 39
- Figura 4.9: Comparação das curvas galvanostáticas das soluções de etanol com diversas porcentagens de água e na concentração de 0,019mol/L de NaCl 41
- Figura 4.10: Comparação das curvas galvanostáticas das soluções de etanol com diversas porcentagens de água e na concentração de 0,1mol/L de NaCl 42
- Figura 4.11: Curvas galvanostáticas para as diferentes soluções de ácido fórmico + x% H_2O na concentração de 0,1mol/L NaCl 43
- Figura 4.12: Comparação dos potenciais de pite das soluções de etanol/x%água e ácido fórmico/x%água na densidade de corrente de 0,05mA.cm⁻² 44
- Figura 4.13: Potenciais de pite a 0,05mA.cm⁻² versus condutividade das soluções etanol/x%água e ácido fórmico/x%água 45
- Figura 4.14: Comparação da morfologia superficial para as amostras a 0,019mol/L NaCl em etanol/x% H_2O (MEV - x100) 47
- Figura 4.15: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução 100%água/0,019mol/l NaCl. (MEV x1000) 48
- Figura 4.16: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/53,8%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000) 48
- Figura 4.17: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/34,3%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000) 49

Figura 4.18: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/24,5%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000)	49
Figura 4.19: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/14,7%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	50
Figura 4.20: Comparação da morfologia superficial para as amostras a 0,1mol/L NaCl em etanol/x%H ₂ O (MEV - x100)	51
Figura 4.21: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução 100%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	51
Figura 4.22: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	52
Figura 4.23: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/34,3%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	52
Figura 4.24: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/24,5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	53
Figura 4.25: Micrografia do Al5N após ensaio potencio- dinâmico em solução de etanol/14,7%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	53
Figura 4.26: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução 100%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	54
Figura 4.27: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/53,8%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	55

Figura 4.28: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/34,3%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	55
Figura 4.29: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/24,5%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	56
Figura 4.30: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/14,7%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)	56
Figura 4.31: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução 100%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2000)	57
Figura 4.32: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	58
Figura 4.33: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/34,3%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	58
Figura 4.34: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/24,5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	59
Figura 4.35: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/14,7%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	59
Figura 4.36: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	60
Figura 4.37: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/24,5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	61

Figura 4.38: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/14,7%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	61
Figura 4.39: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	62
Figura 4.40: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico puro (2%) a 0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)	62
Figura 4.41: Representação esquemática do pite	63

RESUMO

A proposta do presente trabalho é a análise da influência da atividade da água nos eletrólitos no processo de corrosão por pite do alumínio puro. A importância do estudo da atividade de água é dada pelo fato desta atuar diretamente na solubilidade de sais, na condutividade dos eletrólitos e na formação de óxidos protetores. Portanto, a concentração de H_2O altera as propriedades do eletrólito no interior do pite e, conseqüentemente, a cinética do ataque localizado do alumínio também pode ser alterada.

Para esta análise foram realizados testes potenciodinâmicos e galvanostáticos utilizando soluções nas quais a atividade de água foi reduzida pela adição de álcool etílico ou de ácido fórmico. Além destes testes, foram feitas medidas de condutividade e de solubilidade de $NaCl$ nos eletrólitos.

As amostras ensaiadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, para a análise da morfologia da corrosão.

Em todo o intervalo de concentrações de H_2O estudado foi constatada a corrosão por pites cristalográficos. Verificou-se que a atividade de água influi marcadamente no potencial de pite e, também, na morfologia deste tipo de ataque.

ABSTRACT

The aim of the present work was to analyze the influence of the activity of water in the electrolyte on the pitting corrosion of pure aluminum. The water activity study is important, due to the fact that water acts directly on the solubility of salts, conductivity and oxide film formation. The H₂O concentration changes the properties of pit electrolyte and so the kinetic of localized aluminum dissolution could be also altered.

For this analysis potentiodynamic and galvanostatic tests were accomplished using solutions, in which the activity of water was reduced by the addition of ethyl alcohol or of formic acid. Besides these tests, the conductivity and the solubility of NaCl in the electrolytes were determined.

The corroded samples were observed in scanning electron microscope.

For all studied water concentrations, the samples corroded by the formation of crystallographic pits. It was verified that the activity of water has a significant influence on the pit potential and also on the morphology of this corrosion type.

1 INTRODUÇÃO

A utilização industrial do alumínio em contato com soluções orgânicas, como por exemplo combustíveis contendo álcool, aumenta o interesse pelo estudo do comportamento à corrosão localizada deste material em meios com baixo teor de água.

Do ponto de vista acadêmico sabe-se que a água é o agente responsável pela passividade do alumínio e então, a redução de sua atividade deve exercer influência não só na passividade, mas também na cinética da dissolução localizada e nos parâmetros que a descrevem. Já foi estudada a influência de diversos parâmetros na corrosão por pites como: tipo e concentração do ânion agressivo, pH, temperatura, elementos de liga, etc. Porém, muito pouco se sabe sobre o efeito da concentração de água neste tipo de corrosão.

Sabe-se que a água exerce influência direta na condutividade, na solubilidade de sais e no pH. A condutividade de um eletrólito diminui com a redução da concentração de água. A solubilidade do cloreto se reduz em meios com pouca água e, sendo o cloreto o agente responsável pela ruptura do filme, nestes meios deverão ocorrer modificações no processo de nucleação do pite. Em relação ao pH, a concentração de água, atuando diretamente nas concentrações de H^+ e de OH^- , deverá afetar o desprendimento de H_2 e a dissolução química do óxido de alumínio, respectivamente. No entanto, o principal efeito esperado é o provocado pela diminuição da concentração de um dos reagentes da reação de formação do óxido passivante, reação esta que corre diretamente com a dissolução do alumínio na frente ativa do pite. Além disto a diminuição da solubilidade de sais e outras espécies tem também efeito no transporte de espécies ao longo do pite. Todos estes fatores podem influenciar na corrosão por pite do alumínio.

Com o estudo do efeito da concentração de água na corrosão por pite, envolvendo a determinação do potencial de pite, da morfologia e do potencial de repassivação, podem ser obtidas informações importantes para um melhor esclarecimento deste tipo de corrosão localizada.

Neste trabalho foram realizadas medidas potenciodinâmicas e galvanostáticas em soluções com baixo teor de água. Para a redução da atividade de água foram utilizados etanol p.a. e ácido fórmico p.a. Além disto, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura para que se pudesse observar a morfologia desta corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

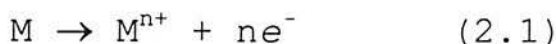
2.1 Descrição genérica da corrosão por pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que ocorre na superfície de um metal passivo na presença de ânions agressivos, dos quais o cloreto é o mais importante. Embora as taxas médias de dissolução sejam baixas, este tipo de corrosão pode causar graves danos a um material devido à formação localizada de buracos profundos. Isto pode conduzir à perfuração das paredes de um recipiente, à ruptura de uma peça de construção, etc. A corrosão por pite ocorre quando um filme passivo ou uma camada de revestimento protetor se quebra.

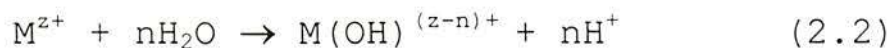
O alumínio e suas ligas podem ser aplicados numa faixa de pH que varia de 4 a 9, onde estes materiais demonstram uma boa passividade. Nestas condições, a exposição ao cloreto causa a corrosão por pite. Fora desta faixa de pH observa-se a superposição da corrosão generalizada e da corrosão por pite. Em pHs baixos, a nucleação dos pites é mais facilitada e assim o número destes será elevado. Em pHs mais altos, a nucleação é mais inibida e por isto o ataque se torna altamente localizado [1].

Dentro dos pites ocorrem algumas reações, as quais serão descritas abaixo:

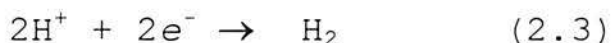
A reação anódica genérica é a formação de íons metálicos e a liberação de elétrons dentro do metal M:



Se os íons metálicos reagem com H₂O (hidrólise) há uma exaustão de íons hidroxila nas vizinhanças do ânodo e a área tende a se tornar ácida:



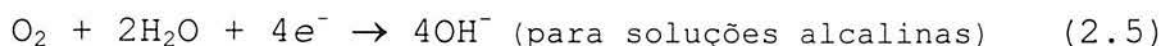
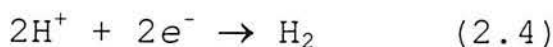
A acidez desenvolvida dentro dos pites pode levar ao desprendimento de hidrogênio, embora o potencial aplicado externamente esteja acima do potencial de equilíbrio, $E(H_2/H^+)$, para o pH no seio da solução:



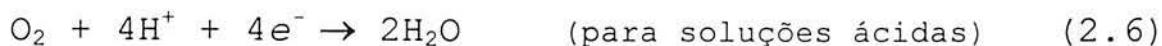
Sendo esta reação (eq.2.3) acoplada à dissolução do metal e à hidrólise, o desprendimento de H_2 dentro dos pites é apenas uma das reações catódicas necessárias para garantir a eletro-neutralidade.

Outras reações catódicas ocorrem geralmente fora do pite, provavelmente em toda a superfície, no caso do óxido passivante possuir boa condutividade elétrica, ou em falhas do óxido (impurezas, precipitados etc.), quando este óxido for um isolador.

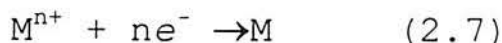
As seguintes reações são principalmente possíveis como reações catódicas:



ou



e também



Nos casos 2.4 a 2.6, os sítios catódicos se tornam alcalinos. Como a área catódica é exposta ao eletrólito, ocorre difusão, o que faz com que a concentração alcalina no cátodo decresça e, por conseguinte, nos ânodos (pites) a concentração

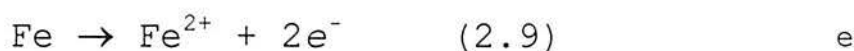
ácida é parcialmente neutralizada [1].

A iniciação da corrosão localizada num metal com uma superfície homogênea é um processo difícil de ser compreendido. Sendo a curva ($i \times E$) inequívoca, as condições presentes na superfície deveriam conduzir ou à total passivação ou à total ativação desta superfície.

No caso de metais como o ferro, os quais são passivos em soluções alcalinas e ativos em soluções ácidas (devido à dependência do potencial de "Flade" do pH), a formação de células do tipo ativo/passivo pode ser explicado através de uma aeração diferencial. Para Pourbaix [2] quando a solução contém oxigênio, o transporte do O_2 para a superfície fora das cavidades é mais fácil e então, esta superfície é passivada pelo O_2 , atuando assim como cátodo, com o oxigênio sendo reduzido a OH^- e conseqüente aumento do pH:



As superfícies dentro das cavidades estão ativas e atuam como ânodos não-aerados, onde o metal sofre corrosão e hidrólise, com a diminuição do pH:



Estas reações levam à formação de grandes cátodos passivos, onde a solução é levemente alcalina, e pequenos ânodos ativos, onde a solução é fortemente ácida. O conjunto destas reações envolve a transferência de ânions (por exemplo cloreto) do cátodo para o ânodo e de íons Fe^{2+} do ânodo para o cátodo. No eletrólito o O_2 oxida os íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , assim formando uma membrana de $FeOOH$ sobre o ânodo. Esta membrana estabiliza ainda mais a solução ácida na superfície do ânodo.

No caso do ferro, que tem um potencial de "Flade" defini-

do, uma queda de potencial entre o pite e a superfície pode também explicar a ativação do pite, enquanto o potencial aplicado à superfície está na região passiva do eletrodo.

No caso do alumínio e de outros metais válvula, estes argumentos não podem ser aplicados da mesma forma. Mas, sendo o alumínio anfótero, é óbvio que a estabilização de um eletrólito ácido dentro dos pites é também um fator importante, como será discutido num dos capítulos seguintes.

Além das diferenças existentes no meio e na interface metal-eletrólito, isto é, diferenças no potencial e na composição do eletrólito, existem várias causas para a formação de uma célula local, levando em conta as propriedades do metal: impurezas na superfície, tratamento térmico diferencial, diferenças superficiais, como arranhões, abrasão e rugosidade, tensão diferencial, concentração e composição diferenciadas. Do ponto de vista do meio e da disposição do metal encontramos algumas outras causas, que podem ser: aeração, aquecimento e agitação diferenciais e ainda, diferenças na forma, contato com metais diferentes e aplicação de potencial externo.

Godard et al. [1] discutiram a influência de vários fatores como, por exemplo, o efeito dos produtos de corrosão na estabilidade das células locais durante a vida de um pite. Eles sugerem que a vida do pite ocorra em quatro estágios que são: iniciação, propagação, terminação e reiniciação. O tempo de duração destes estágios não segue um padrão, pois alguns pites tem uma vida curta enquanto que outros se propagam por um tempo mais longo. As causas da iniciação e da propagação podem ou não ser as mesmas, ou seja, os pites podem iniciar por uma causa e se propagar por outra.

No estágio de iniciação, uma superfície metálica que contenha um grande número de células locais se torna ativa quando em contato com um eletrólito, variando sua atividade dependendo da diferença de potencial existente nestas células. Muitas des-

tas se polarizam e se passivam sem que o pite seja visível. Entretanto algumas, possivelmente as mais ativas, podem desenvolver uma acidez anódica e uma alcalinidade catódica. Estas, com o aumento do potencial, tornam a passivação do ânodo mais difícil, fazendo com que o pite entre no estágio de propagação.

A iniciação do pite se dá rapidamente quando o eletrólito contiver uma alta concentração de halogenetos (em particular cloretos). Outros dois fatores que também facilitam a iniciação são a pequena espessura do filme de óxido e a ausência de inibidores de corrosão. Neste processo ocorrem dois passos distintos: a adsorção do haleto no filme de óxido e subsequente migração para dentro do filme, o que se nota por uma conseqüente diminuição da sua resistência. Após um certo tempo, estes íons atravessam o filme até a interface óxido-metal. Com a resistência do filme diminuída, os Al^{3+} tem sua migração para fora deste facilitada [1, 3].

Com o estágio de iniciação, desenvolve-se uma cavidade e o pite se propaga por uma célula de ação local, agora reforçada pela diferença de acidez entre o ânodo e o cátodo. Com o crescimento do pite, inicia-se o acúmulo de produtos de corrosão insolúveis, os quais formam uma cobertura que preenche a cavidade do pite. O óxido insolúvel forma-se pela migração dos íons metálicos do ânodo para o cátodo e pela migração dos íons hidroxila do cátodo para o ânodo até o ponto onde eles interagem e precipitam. A cobertura dos produtos de corrosão nos pites torna-se uma barreira física à difusão de oxigênio para o ânodo, embora o cátodo continue com acesso ao oxigênio contido na solução.

A propagação envolve a dissolução do metal e a manutenção de um alto grau de acidez no fundo do pite, que ocorre pela hidrólise dos íons metálicos dissolvidos. O aumento da concentração de íons metálicos dentro dos pites resulta na migração dos íons cloreto para que seja mantida a neutralidade [4, 5]. O cloreto metálico formado é hidrolisado pela água a hidróxido e

ácido livre, fato que diminui o pH no fundo do pite, enquanto que no seio da solução o pH se mantém constante [4, 6].

Observa-se que, durante a iniciação, os produtos de corrosão não preenchem completamente os pites. Mais tarde, no estágio de terminação, as cavidades são preenchidas, aumentando a resistência das células locais, até o momento em que a polarização por resistência do ânodo leva à conseqüente desativação dos pites [1].

Quando a superfície de um corpo de prova é retirada do eletrólito e seca, a ação do pite é paralisada, pois não há transporte de corrente sem que haja um meio. Se esta superfície é novamente recolocada na solução e novamente umedecida, os pites reiniciam. Este é o estágio chamado de reiniciação. Este estágio pode ser causado por células de aeração diferencial. Pits profundos, com contornos irregulares, contém fissuras ou subcamadas em suas bases e não podem ser limpos através de uma ação abrasiva. No momento em que a superfície é novamente exposta ao eletrólito, estes locais se tornam inacessíveis ao oxigênio, enquanto que nas paredes do pite parcialmente vazio o acesso é mais fácil. Como resultado o filme passivo é quebrado e a atividade do ânodo é restaurada [1].

2.1.1 Potencial de pite

Freqüentemente, a corrosão por pite se mostra através de uma subida abrupta da curva $i \times E$. Este potencial pode então ser definido como potencial de pite. Antigamente, o potencial de pite de um metal era definido como o potencial abaixo do qual a superfície permanece passiva e acima do qual o pite é nucleado [7]. Porém, existem várias citações na literatura [8,

9, 10] sobre a existência de micropites também abaixo do potencial de pite não apenas no alumínio e como também em outros metais. Por isto, Baumgärtner e Kaesche [11] propõem uma definição, em que o potencial de pite é aquele no qual a taxa de nucleação dos pites e seu tempo de vida são tão elevados, que os pites fornecem permanentemente uma corrente claramente acima da corrente passiva.

No caso do alumínio, o potencial de pite depende da natureza e da concentração dos halogenetos. Para uma dada concentração, o potencial de pite aumenta na série cloreto, brometo, iodeto. O potencial de pite aumenta também com o decréscimo da concentração do haleto numa relação normalmente logarítmica.

2.1.2 Potencial de repassivação

Além do potencial de pite existe outro potencial que é característico do processo de pite chamado de potencial de repassivação. Existe um potencial de repassivação diferente do potencial de pite quando os pites iniciam o crescimento em um potencial igual ou superior ao potencial de pite e continuam crescendo também num valor abaixo deste [12].

Para o alumínio, o valor do potencial de pite e o valor do potencial de repassivação são considerados iguais. Observações *in-situ* do crescimento dos pites mostraram que o crescimento pára rapidamente quando o potencial aplicado cai abaixo do potencial de pite [13]. Porém, sabe-se que amostras que sofreram corrosão por pite mostram abaixo do potencial de pite uma densidade de corrente elevada em comparação com o valor que estas amostras possuíam antes da corrosão [13, 14]. Este fenômeno das correntes residuais foi discutido na literatura como

uma forma especial de corrosão por fresta [14].

2.2 Modelos sobre a corrosão por pite

Para explicar a corrosão por pite foram propostas várias teorias, as quais tentam elucidar as condições nas quais este processo tem início, sua manutenção e posterior repassivação. Pode-se englobar estas teorias dentro de, basicamente, quatro modelos que tentam explicar a nucleação, a propagação, a repassivação do pite e ainda, um modelo que tenta explicar o valor do potencial de pite.

2.2.1 A nucleação do pite

A corrosão por pite ocorre na presença de ânions agressivos e, portanto, a iniciação deste tipo de corrosão exige, provavelmente, o contato direto entre o metal e o ânion agressivo numa superfície que inicialmente é completamente passiva. Os modelos que explicam este contato podem ser subdivididos em três grupos: teorias de adsorção, teorias de penetração e teorias sobre a quebra mecânica do filme.

2.2.1.1 Adsorção

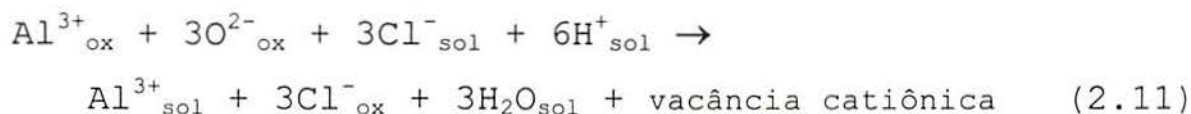
Num modelo que salienta a importância da adsorção do cloreto na superfície, Nguyen et al. [15, 16] assumem que a adsorção do cloreto leva à formação de um complexo solúvel, o que aumenta a taxa da dissolução química do óxido. A adsorção do cloreto é possível apenas acima do potencial de carga zero, pois a superfície deve ter uma carga positiva para possibilitar a adsorção de ânions. Este fato foi também discutido em relação à existência de um potencial de pite [17]. A importância da adsorção se mostra também no uso de inibidores de adsorção. É preciso pelo menos uma concentração de inibidor na mesma ordem de grandeza do ânion agressivo para substituir os ânions adsorvidos pelo inibidor adsorvido.

Para Uhlig [18] os ânions agressivos (cloreto) se adsorvem na superfície metálica com a remoção das espécies passivantes que estão adsorvidas. Neste modelo, o potencial de pite está relacionado a um potencial mínimo no qual o oxigênio seria deslocado pelo cloreto. Nestes locais ocorreria a nucleação dos pites, após alcançada uma concentração crítica de ânions agressivos.

Carroll e Breslin [19] sugerem que o passo inicial do ataque por pite seja a adsorção do cloreto em sítios defeituosos do óxido protetor, sendo possível que esta adsorção seja seguida por uma reação química entre o Al^{3+} e o Cl^- , levando à formação de complexos até que o Cl^- se torne quimicamente ligado à superfície.

2.2.1.2 Penetração

Num modelo, proposto por Pryor [6], os íons Cl^- entram no filme por um processo de substituição significando que quando o metal é imerso em solução contendo estes íons, ocorre uma queda na resistividade iônica mas não na resistividade eletrônica do óxido. Esta queda de resistividade iônica, sem mudança na resistividade eletrônica, foi atribuída à troca dos íons O^{2-} do óxido pelos íons Cl^- da solução. Para cada Al^{3+} que sai do metal, 3 Cl^- entram no óxido, deslocando 3 O^{2-} , conforme a equação 2.11:



A equação 2.11 é essencialmente uma reação de dissolução eletroquímica, com exceção dos 3 Cl^- que permanecem no óxido, ao invés de serem encontrados em solução, como ocorre na dissolução normal de um óxido em um ácido. Tais mudanças foram encontradas também para ferro puro. A injeção de íons cloreto produz mudanças nas propriedades do filme de óxido, provavelmente por penetração no filme. Estas mudanças são reversíveis e as propriedades do filme são recuperadas após a remoção destes íons do meio.

2.2.1.3 Quebra mecânica

As falhas e defeitos no filme passivo segundo Galvele [12], podem ser produzidos, podem preexistir ou podem ser pro-

duzidos continuamente por ruptura e reparo do filme.

A nucleação do pite pode ser favorecida por mudanças de potencial, sugerindo que estas alterações introduzam defeitos no filme passivo. Por outro lado, em testes a potencial constante, na presença ou não de íons agressivos, ocorre no filme passivo um balanço dinâmico entre a ruptura e a repassivação do filme.

Para Wood et al. [20] o pite inicia em falhas no filme, sendo que estas falhas já estão presentes no metal quando este é imerso na solução contendo íons agressivos. Entretanto, Galvele [12] tem mostrado que nem a existência de falhas preexistentes, nem a quebra mecânica explicam, por si só, a nucleação do pite em processos eletroquímicos. A nucleação, neste caso, estaria vinculada ao valor do potencial de pite.

De acordo com Brown et al. [21] impurezas e heterogeneidades na superfície de um metal fazem com que o óxido formado contenha falhas residuais. Estas falhas no óxido fornecem fáceis caminhos para a condução eletrônica local e portanto, servem como sítios catódicos durante a corrosão.

MacDonald [22] assumiu que o transporte de íons de Al do metal através do óxido para a solução e o transporte correspondente de defeitos pontuais na direção contrária leva à acumulação destes defeitos pontuais na interface metal/óxido, o que causa finalmente a ruptura do filme devido ao aumento das tensões mecânicas.

Sato [23, 24] mencionou o significado do alto campo elétrico dentro dos filmes de óxido na faixa de 10^6 a 10^7 V/cm. Este alto campo elétrico causa forças dentro do filme chamado eletrostrição. Estas forças são contrabalançadas pela tensão superficial do filme. No modelo de Sato, a adsorção de cloreto diminui a tensão superficial provocando assim a quebra do filme.

2.2.2 A propagação do pite

Durante a propagação, o metal no fundo dos pites se dissolve com alta velocidade. Foram realizadas medidas de taxas da propagação em torno de alguns $\mu\text{m/s}$ [13,25].

Num grande número de cálculos foram determinados os perfis de concentração dos íons causado pelo transporte via difusão e migração de íons entre o pite e o seio da solução. Este transporte tem geralmente como consequência um enriquecimento dos íons Al^{3+} e dos ânions agressivos (por ex. Cl^-) dentro do pite. Assim existe no fundo dos pites uma solução concentrada de cloreto de alumínio, a qual é ácida. Esta acidez é geralmente considerada um fator importante para o crescimento estável dos pites.

Galvele [12] salienta que o enriquecimento (e assim também a acidificação) dentro do pite é mais alto quanto mais alto o produto " $X \cdot i$ " (X = profundidade do pite, i = densidade de corrente de dissolução do alumínio). Isto mostra que as condições necessárias para o crescimento dos pites podem ser mantidas mais facilmente, quanto mais profundo o pite. Assim, a nucleação de um novo pite é mais provável num sítio já atacado, o que explica a formação de buracos profundos. Sendo o potencial de pite dependente da concentração do cloreto, a renucleação em sítios já atacados é também favorecida pelo enriquecimento do cloreto nos pites.

Kaesche [26] calculou o transporte entre pite e solução assumindo uma camada de difusão constante, porque o eletrólito dentro do pite é permanentemente agitado pelo desprendimento de hidrogênio. O cálculo mostrou que uma densidade de corrente de $0,3 \text{ A/cm}^2$ é suficiente para que seja mantida uma solução saturada de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dentro dos pites, o que garante a máxima acidificação possível. Medidas *in-situ* da propagação de pites re-

velaram densidades de corrente que variam de 3 a 10 A/cm² [13].

2.2.3 A repassivação do pite

Os pites geralmente não crescem por um tempo ilimitado, mas repassivam-se depois de algum tempo. Vários eventos podem causar esta repassivação, alguns dos quais serão citados a seguir.

Foi discutido que, com o aumento da profundidade dos pites e da queda ôhmica dentro do pite, o potencial no fundo deste pode cair abaixo de um valor crítico [13]. Este valor é dado pelo potencial de equilíbrio da reação que ocorre durante a propagação do pite somado à sobretensão necessária para esta propagação.

Uma outra explicação está relacionada com as propriedades de um filme de sal, eventualmente presente no fundo do pite. Este filme tem provavelmente uma alta viscosidade e uma baixa concentração de água e certamente uma alta condutividade iônica [27]. A cristalização deste filme pode causar fortes alterações em suas propriedades e assim provocar a repassivação [13].

Para Hoar [28], com o crescimento do pite, a alta relação íon agressivo/água dentro deste e, principalmente, perto da superfície anódica do metal torna-se mais difícil de ser mantida, fazendo com que a solução dentro do pite perca as condições ideais para a continuidade do processo, sendo então, mais facilmente repassivado. Esta proposição também é feita por Isaacs [29], segundo o qual a capacidade de um pite permanecer ativo depende da composição da solução que está contida neste. Se esta solução se tornar muito diluída, então este pite será re-

passivado.

Segundo Frankel et al. [7] é a combinação de um potencial mais negativo com uma solução menos concentrada de cloreto dentro do pite que faz com que ocorra uma parada no crescimento do pite por repassivação da superfície.

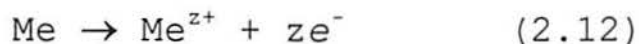
A terminação da atividade pode também ser causada pela precipitação de produtos de corrosão, os quais bloqueiam o contato entre ânodo e cátodo da célula eletroquímica.

A diferença de potencial entre ânodo e cátodo, durante o crescimento do pite, também aumenta devido ao aumento da resistência ôhmica entre ânodo e cátodo, o que torna a célula praticamente ineficaz.

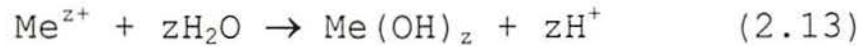
2.2.4 Fatores que determinam o valor do potencial de pite

Galvele [12] considerou a acidificação localizada como o fator mais importante para a corrosão por pite e apresentou um modelo em que fatores cinéticos determinam o valor do potencial de pite.

Há alguns fatores a serem considerados para a análise da quebra de passividade. Um metal dissolvendo-se num eletrólito contendo ânions de ácido forte, segue a reação



que é seguida por

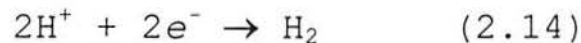


Porém, se o eletrólito for uma solução alcalina, o pH da solução perto do ânodo diminuirá. No equilíbrio, a queda máxima de pH será dada pela equação 2.13.

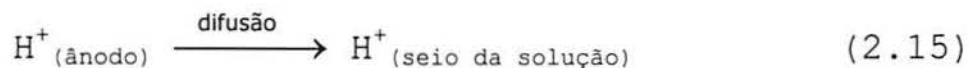
Galvele [12] propõe ainda que, na composição da solução perto da superfície dissolvida do metal, existam heterogeneidades, condição necessária para que o processo de dissolução seja mantido.

No estado estacionário a taxa de produção e a taxa de consumo de prótons serão iguais. Numa solução ocorrem dois processos responsáveis pelo consumo de prótons:

- reação de desprendimento de hidrogênio



- difusão de prótons da zona anódica para o seio da solução



Para as reações dependentes do potencial (equações 2.12 e 2.13) quanto mais alto o potencial, maior a taxa de produção de prótons. Por outro lado, quanto mais baixo o potencial maior a taxa de consumo de prótons (equação 2.14). As taxas das reações 2.12 e 2.14 serão iguais no potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto do metal em soluções ácidas. Portanto, é preciso um certo potencial anódico para que a acidificação dentro do pite seja mantida através do aumento das reações 2.12 e 2.13 e o decréscimo da reação 2.14.

Se a reação 2.15 ocorre, então não existe acidez localizada, o que leva a concluir que qualquer potencial acima do potencial de corrosão formará filmes protetores e que qualquer ruptura no filme levará a sua reforma. Este ou qualquer outro impedimento para a formação de zonas de acidez localizada pro-

duzirão a inibição do processo de pite.

Kaesche [3] apresentou um modelo que explica o potencial de pite com base em considerações termodinâmicas. Para a formação de um núcleo tridimensional de um pite é preciso uma certa energia, E_{sup} , para a formação da superfície do núcleo. Esta energia cresce com o quadrado do raio do núcleo, r^2 . Durante a dissolução do metal uma energia, E_{vol} , que cresce com o volume do núcleo, isto é, com r^3 , é liberada. Esta energia depende da sobretensão, η , da reação eletroquímica, $E_{vol} = zF\eta$. A soma das energias, $(E_{vol} + E_{sup})$, versus o raio do núcleo, r , mostra um valor máximo relacionado com um raio crítico. Os núcleos que ultrapassam este valor crítico tem um crescimento estável. Enquanto a energia liberada por volume aumenta linearmente com a sobretensão, o raio crítico diminui. Assim, a probabilidade da formação de núcleos críticos e portanto, a taxa de nucleação, cresce com a sobretensão. O potencial de pite é considerado como o valor onde a taxa de nucleação é tão alta que os pites fornecem uma corrente acima da corrente passiva, i_{pass} . O modelo leva também em conta a existência de micropites abaixo do potencial de pite. Nesta região, a probabilidade da formação de pites é menor devido ao aumento do raio crítico, mas é termodinamicamente possível, segundo este modelo.

2.3 Influência de alguns parâmetros na corrosão por pite

Entre os fatores que influenciam o potencial de pite podem ser citados a temperatura, a concentração e o tipo de íon agressivo, a agitação do meio, os elementos de liga do metal, o pH do eletrólito, e a velocidade de varredura, para testes po-

tenciodinâmicos.

2.3.1 Temperatura do meio

Na corrosão do alumínio puro, em geral, um aumento na temperatura do eletrólito leva a uma maior taxa de corrosão em meios como ácidos minerais, ácidos orgânicos e soluções alcalinas. Em outros meios e na água pura o efeito de acelerar a corrosão é contrabalançado pela formação de um filme protetor. Com o aumento da temperatura aumenta a densidade e a probabilidade de pites, enquanto que a taxa de penetração decresce [13, 30]. Em termos de potencial de pite para o alumínio, observa-se que este decresce com o aumento da temperatura. Por outro lado para o titânio, por exemplo, o potencial muda de maneira complexa dependendo da natureza do íon agressivo [12].

O aumento da temperatura pode afetar a taxa da corrosão por pite de duas maneiras: por redução da solubilidade do oxigênio na solução e por estimulação da iniciação do pite a qual é alternada com a redução da taxa de penetração do pite. A razão para o acréscimo da densidade de pites pode ser explicada pela redução da polarização anódica e catódica, a qual facilitaria a iniciação autocatalítica [4].

Em termos de morfologia do pite, Alwitt et al. [31] observaram que em soluções quentes de cloreto (40-97°C) é produzida uma alta densidade de finos túneis ao longo das direções {100}.

No estudo do ataque do alumínio por meio de reagentes químicos, Jackson [32] constatou que, de todos os parâmetros controladores deste processo, o maior efeito, em termos de mor-

fologia da superfície, deve-se à temperatura: o aumento produz um razoável aumento no número de túneis. Ainda para este tipo de corrosão, Newman [33] verificou também que elevadas temperaturas, tais como 60°C, favorecem uma alta densidade no tunelamento e uma taxa de nucleação mais alta.

2.3.2 Concentração e tipo de ânion agressivo

Segundo Jackson [32] há uma relação linear entre o potencial de pite e o logaritmo da concentração de cloreto. Para Galvele [12], com o aumento da concentração de um íon agressivo, o potencial de pite de um metal decresce. A relação é do tipo:

$$E_p = A - B \log C_x \quad (2.16)$$

onde A e B são constantes e C_x é a concentração do íon agressivo. O valor da constante B fica em torno de 60-90 mV [25]. O potencial de pite é mais negativo em soluções contendo cloreto do que em soluções de brometo com a mesma concentração e, em iodeto, o valor é superior ao valor obtido em brometo [13,25].

De acordo com Baumgärtner e Kaesche [34] o efeito da concentração de cloreto se verifica também na morfologia da corrosão por pite em um nível microscópico. Para estes autores com o aumento da concentração de cloreto ocorre a diminuição da largura e da profundidade de penetração dos pites.

2.3.3 Agitação

O papel da agitação é, provavelmente, prevenir o acúmulo de acidez nas áreas anódicas e de alcalinidade nas áreas catódicas, isto é, inibir o desenvolvimento de células eletroquímicas. Por outro lado, a agitação aumenta o suprimento de oxigênio para o ânodo, o que facilita a passivação das células locais. Assim, um meio mais agitado é mais benéfico à passivação da superfície, sendo a estagnação deste mais propício à corrosão [1]. O potencial de pite do alumínio e de ligas de alumínio aumenta em algumas dezenas de mV numa solução agitada [35].

De acordo com Harb e Alkire [36] o movimento do fluido influencia a corrosão alterando a composição local na superfície, levando a mudanças na taxa de crescimento do pite ou, sob certas condições, a sua desativação.

2.3.4 pH

O óxido protetor do alumínio é estável em soluções aquosas numa faixa de pH que varia de 4,0 a 9,0. Normalmente o filme de óxido é solúvel em soluções fortemente ácidas ou alcalinas e a consequência disto é o ataque generalizado à superfície. Porém, a corrosão de um meio não pode ser determinada apenas pelo pH, pois a dependência do tipo de íon pode se tornar o fator determinante [30]. Em soluções contendo cloreto, o potencial de pite do alumínio é praticamente independente do pH. Apenas em soluções muito ácidas, os valores decrescem levemente [37].

2.3.5 Elementos de liga

A adição de elementos de liga a um metal pode ocasionar uma mudança na resistência à corrosão deste metal e consequentemente, no seu potencial de pite.

No trabalho de Knörnschild e Kaesche [25] foram estudadas ligas de alumínio em meios contendo halogenetos. Em todos os casos estudados foi verificado o ataque cristalográfico já mencionado para o Al puro porém, o tipo deste ataque tornou-se dependente de dois fatores: tipo de haleto e de elemento de liga.

Em termos de potencial de pite, o deslocamento deste valor ocorre na direção anódica para Cu e na direção catódica para Zn e Ag [38, 39, 40]. Para o Li e o Mg não são observadas mudanças significativas no potencial de pite na direção catódica. Em ligas binárias de Al com Cr, Mo, Nb, Zr, Ti, Ta e W ocorrem grandes deslocamentos do potencial de pite na direção anódica.

2.3.6 Efeito da velocidade de varredura

O efeito da velocidade de varredura no potencial de pite é citado por Galvele [12] e, segundo este, altas taxas de varredura produzem altos potenciais de pite. Este aumento do potencial de pite com a taxa da varredura significa apenas uma influência da técnica experimental e não é relacionado com propriedades eletroquímicas do sistema amostra/eletrólito. Por isto, técnicas galvanostáticas, potenciostáticas ou potenciodinâmicas com taxas de varredura muito lentas são os métodos mais

apontados para a determinação do potencial de pite.

2.3.7 Influência da concentração de água

Trabalhos que tratam diretamente da influência da concentração de água do eletrólito na cinética do pite não foram encontrados na literatura. Beck [41] examinou o comportamento do alumínio em eletrólitos concentrados de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ele concluiu que na superfície do alumínio deve existir um filme com duas camadas na superfície ativa do pite. O filme superior é considerado um filme poroso e o filme inferior, um filme compacto de $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O grau da hidratação deste filme não é conhecido. O desprendimento de hidrogênio acompanhando a corrosão por pite foi tido como proveniente da água de hidratação do filme de sal [41]. Assumiu-se que o hidrogênio reduzido na interface metal/filme é transportado através do filme e só então, fora do filme, se forma o gás H_2 . O desprendimento de hidrogênio foi medido através de volumetria e foi encontrado que a razão entre corrente de dissolução de alumínio e desprendimento de hidrogênio é constante, indicando que a reação catódica é provavelmente acoplada à dissolução do alumínio.

Porém, em soluções saturadas de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e em potenciais muito altos, a corrente da redução de hidrogênio começa a diminuir com o aumento do potencial. Beck concluiu que, nestas condições, o filme no fundo do pite se torna mais espesso e que então a redução da água na interface metal/filme seria controlada pelo transporte da água através do filme. Como o filme cresce com o aumento do potencial aplicado, o gradiente de água dentro do filme diminuiria e por isso, diminui a corrente da redução de água [41].

O controle da redução de água pela difusão no filme de sal significa que a concentração de água na interface interna é pequena. Nestas condições a superfície do pite parece polida enquanto que, em outras condições, o ataque no alumínio em contato com cloreto é sempre cristalográfico. Uma superfície eletropolida é um indicio para a falta de água na dissolução do metal. Esta correlação entre morfologia do ataque e concentração de água é usada geralmente nos eletrólitos para eletropolimento, os quais são normalmente soluções orgânicas com baixo teor de água.

No que tange à influência da ausência da água na passivação do alumínio, Bessone e Muñoz [42] estudaram o processo de pite do alumínio em soluções apróticas, contendo apenas traços de água, na presença de cloreto. Através do estudo da morfologia do ataque por SEM/EDX observaram pites cobertos por um produto de corrosão de composição $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Estes autores sugerem que ocorra a adsorção e penetração dos íons cloreto na camada de óxido, o que implicaria na transformação do filme de óxido em um filme salino e que este filme seria responsável pela repassivação da superfície atacada. Em outras palavras, na ausência de H_2O , o filme passivo Al_2O_3 seria progressivamente substituído por um filme de AlCl_3 , sendo o processo de repassivação interpretado como a deposição de AlCl_3 sobre a superfície.

Na zona de potenciais de repassivação foi observada, em voltametria, uma variação mais ou menos linear da corrente com o potencial, indicando a existência de controle ôhmico pela presença de um filme salino. Foi constatado ainda, que o potencial de repassivação diminui com o aumento da concentração de cloreto, levando a crer que a repassivação só é alcançada quando os íons cloreto desorvem da interface Al/filme salino. Neste caso, a propagação do pite encontra-se controlada pelo transporte de íons através do filme salino formado sobre a superfície ativa.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Corpos de Prova

Para a realização deste trabalho foi utilizado alumínio puro com 99,999% de pureza (Al 5N) fornecido por Aldrich Chemical Company. Optou-se por um alumínio desta pureza para evitar a influência de precipitados e impurezas nas reações.

3.1.1.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados a partir de uma chapa de alumínio puro de dimensões 90 x 100 x 1mm. A chapa foi cortada de modo que as amostras tivessem uma área de aproximadamente 1cm². Após, os corpos de prova foram recozidos a 500°C e então resfriados em água à temperatura ambiente (25°C) para que fossem eliminados os efeitos da laminação. A seguir, as amostras foram lixadas mecanicamente desde a lixa #1000, passando pela #1200, até a lixa de granulometria #2400. Foi então efetuado um polimento em disco contendo pasta de diamante de 1μ, para que a superfície fosse a mais uniforme possível.

3.1.2 Soluções

Para este trabalho foram utilizadas soluções em que o conteúdo de água foi reduzido por adição de etanol p.a. ou de ácido fórmico p.a.

As soluções de álcool etílico foram feitas variando-se as porcentagens de água, para duas concentrações de cloreto de sódio (0,1mol/L e 0,019mol/L). As soluções de etanol/água foram preparadas com etanol p.a. da marca Reagen e água destilada e deionizada. A preparação destas soluções foi realizada levando-se em conta a redução de volume que ocorre quando da adição de etanol à água. Considerando a redução de volume de cada solução e a porcentagem de água contida no etanol p.a. (~5%), foram calculadas as porcentagens reais de água para cada uma das soluções utilizadas, as quais são mostradas na Tab. 3.1. O cloreto de sódio (NaCl), nas concentrações especificadas na Tab. 3.1, foi acrescentado às soluções, previamente preparadas, de etanol com diferentes concentrações de água.

TABELA 3.1: Tipos de soluções de etanol/água utilizadas para os ensaios eletroquímicos

[Cl ⁻] (mol/L)	[H ₂ O] (%vol)				
0,019	14,7%	24,5%	34,3%	53,8%	100%
0,1	14,7%	24,5%	34,3%	53,8%	100%

Além destas soluções também foram utilizadas soluções de ácido fórmico com diferentes porcentagens de água. O etanol p.a. empregado possui um teor nominal de água de 5%, enquanto que para o ácido fórmico p.a. (Merck), esta porcentagem fica em torno de 2%. Para estas soluções foram calculadas as quantida-

des de água a serem adicionadas, de forma que as porcentagens reais de água fossem as mesmas das soluções onde se utilizou etanol. Visto não haver redução de volume nestas soluções, foi considerado, para este cálculo, apenas a quantidade de água contida no ácido fórmico p.a. (~2%). Na Tab. 3.2 encontram-se as soluções utilizadas de ácido fórmico/água, com a concentração de cloreto.

TABELA 3.2: Tipos de soluções de ácido fórmico e água utilizadas para os ensaios galvanostáticos

[Cl ⁻] (mol/L)	[H ₂ O] (%vol)				
0,1	2%	5%	14,7%	24,5%	53,8%

3.1.3 Célula Eletroquímica

Nos testes potenciodinâmicos e galvanostáticos foi utilizada a célula eletroquímica esquematizada na Fig. 3.1. Esta célula tornou-se necessária devido à baixa condutividade das soluções usadas, pois este modelo garante uma distância pequena e constante entre o corpo de prova, o capilar de Luggin e o contra-eletrodo de platina.

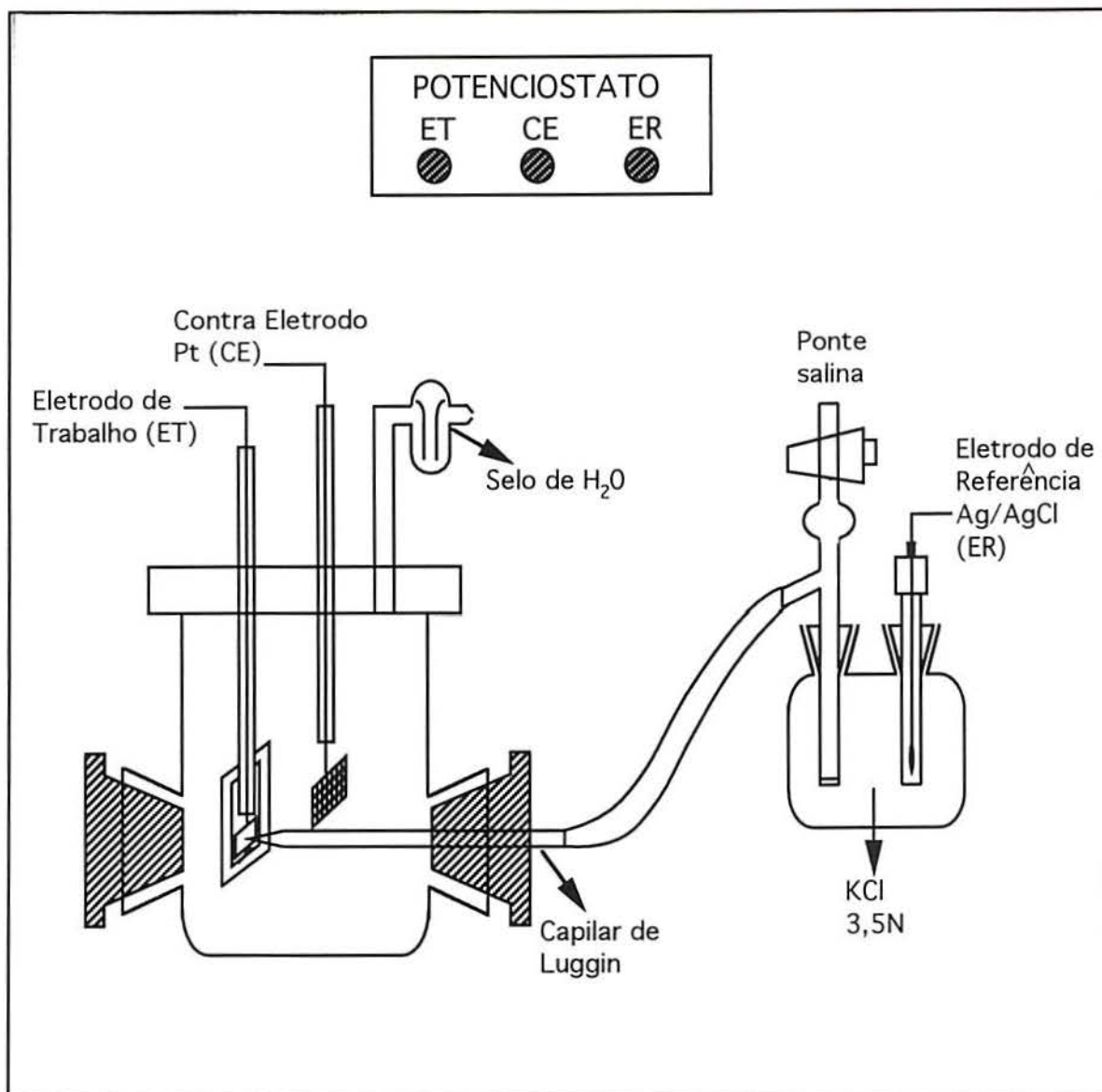


FIGURA 3.1: Célula eletroquímica confeccionada em vidro, utilizada para os experimentos eletroquímicos

3.2 Métodos

3.2.1 Determinação da Solubilidade de NaCl nos Eletrólitos

Determinou-se previamente a solubilidade do NaCl em diferentes concentrações de água com a finalidade de se fazer uma comparação do comportamento do alumínio nestas soluções.

As soluções foram preparadas adicionando-se NaCl até a saturação, para cada uma das concentrações de água utilizadas.

Para todas as soluções usadas foram feitas medidas de solubilidade em frascos "pesa-filtro", de acordo com o procedimento que segue:

- 1º) O pesa-filtro foi desengraxado com ácido nítrico a 10% por 1 hora, lavado em água corrente e água destilada e deionizada e então, seco em ar quente;
- 2º) Para a secagem do pesa-filtro utilizou-se estufa a 100°C;
- 3º) Na saída da estufa o pesa-filtro foi colocado em dessecador para esfriar;
- 4º) Depois de resfriado o frasco foi pesado em balança analítica;
- 5º) Após a adição de uma determinada quantidade da solução saturada (10ml) o pesa-filtro foi levado à estufa para evaporação do líquido;
- 6º) Uma vez evaporado o líquido, o frasco foi novamente deixado em dessecador para esfriar;

7º) Por último foi realizada nova pesagem, desta vez do frasco contendo o sal evaporado.

A solubilidade é determinada pela razão entre a diferença de massa do frasco pesa-filtro antes e depois do acréscimo e evaporação de solução, e o volume de solução utilizado.

$$\text{solubilidade} = \frac{\text{massa frasco c/sal} - \text{massa frasco vazio}}{\text{volume de solução}}$$

3.2.2 Condutividade

A condutividade dos eletrólitos foi previamente medida para que se pudesse avaliar a influência da queda ôhmica nos potenciais de pite determinados.

As medidas de condutividade das soluções de etanol/água foram realizadas em condutivímetro marca Digimed modelo DM-3 e das soluções de ácido fórmico/água em um condutivímetro modelo LF539 da marca WTW.

3.2.3 Testes Potenciodinâmicos

Os ensaios potenciodinâmicos fornecem uma visão geral do comportamento eletroquímico do processo, bem como informações sobre a nucleação e a repassivação da superfície. Medidas potenciodinâmicas preliminares foram realizadas também para que se obtivesse uma previsão do potencial de pite para as dadas

soluções de etanol/água, assim como para observar a repassivação do alumínio após a nucleação dos pites.

Para a realização das curvas de polarização potenciodinâmicas foi utilizada uma velocidade de varredura de 0,1 mV/s. As curvas foram feitas em apenas um ciclo e dentro de uma faixa de potencial de -1000 a -300mV, medidos em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata (marca ANALION). Os testes foram realizados em célula fechada para evitar a evaporação do etanol e, em virtude disto, em presença de oxigênio. O Luggin foi mantido a uma distância de aproximadamente 1,0 mm a fim de que a queda ôhmica fosse reduzida ao máximo.

O equipamentos utilizados para os testes potenciodinâmicos foram um bipotenciostato PINE INSTRUMENT COMPANY modelo AFCBP1, com gerador de varredura, um milivoltímetro de alta impedância TES 2201, para medição do potencial e um registrador gráfico para a leitura da corrente.

3.2.4 Testes Galvanostáticos

Foram realizados testes galvanostáticos para todas as soluções de etanol/água e ácido fórmico/água. Os experimentos realizaram-se em presença de oxigênio e nas seguintes densidades de corrente: 0,05, 0,25, 0,50 e 1,0 mA/cm². Antes do início da aplicação das correntes anódicas, foi realizada sempre uma pré-polarização a uma corrente catódica de -0,1 mA/cm² por um período de 15 minutos. O tempo de permanência em cada corrente anódica foi de 10 minutos, para que fosse assegurada a estabilização do potencial de pite e se conseguisse a mesma carga em todos os ensaios. Também nos ensaios galvanostáticos foi man-

tido o Luggin a pequena distância.

Para os experimentos galvanostáticos foram usados os seguintes equipamentos: um bipotenciostato PINE INSTRUMENT COMPANY modelo AFCBP1, para aplicação da corrente, um milivol-tímetro TES 2201, para observação do potencial e um registra-dor gráfico para a leitura gráfica do potencial. O eletrodo de referência utilizado para estes testes foi o de prata/cloreto de prata (marca ANALION).

3.2.5 Microscópio Eletrônico de Varredura

Para este trabalho foram realizadas micrografias feitas em microscópio eletrônico de varredura (JEOL - JSM 5800 Scan-ning Microscope) de todas as amostras usadas nos ensaios ele-troquímicos. Para a observação no microscópio as amostras fo-ram previamente metalizadas com ouro por um período de 40 se-gundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Condutividade dos eletrólitos

Foram realizadas medidas de condutividade para todas as soluções utilizadas neste trabalho. A figura 4.1 mostra as condutividades das soluções de etanol/água/NaCl e de ácido fórmico/água/NaCl a 25°C. Para as soluções em que foi utilizado etanol para diminuir a atividade de água, a condutividade aumenta com o aumento da concentração de cloreto e os valores são relativamente pequenos, porém, quando se usa ácido fórmico a condutividade, mesmo para soluções com pouca água, é bastante alta.

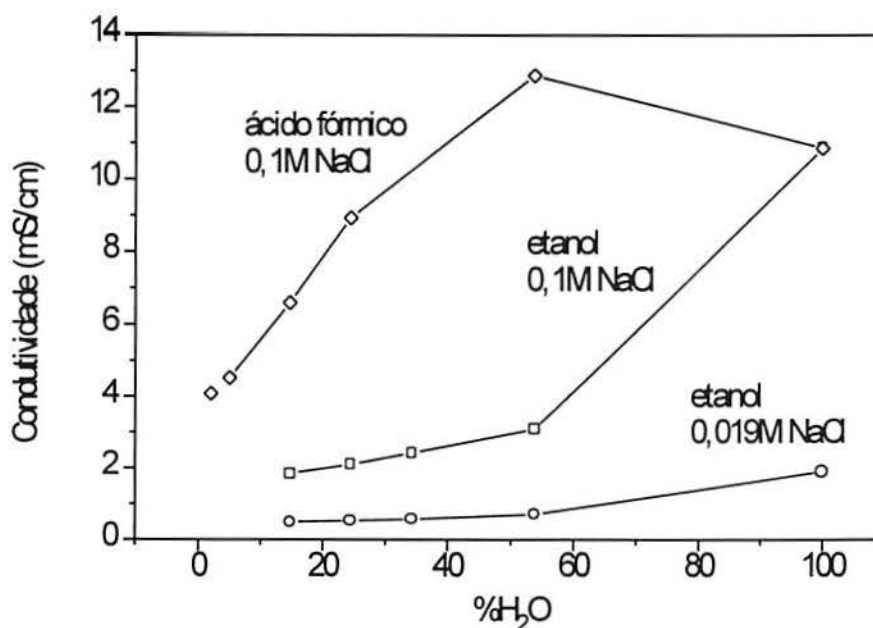


FIGURA 4.1: Condutividades das soluções de etanol e de ácido fórmico plotadas em função da concentração de água a T=25°C.

4.2 Solubilidade de NaCl nos eletrólitos

Os valores de solubilidade de NaCl das soluções de etanol/água e ácido fórmico/água foram obtidos conforme o método citado no item 3.2.1 e estão plotados na figura 4.2 em relação à concentração de água. Depreende-se do gráfico que a solubilidade do cloreto nas soluções em que a atividade da água foi reduzida com a adição de ácido fórmico é bem maior do que nas soluções onde se adiciona etanol.

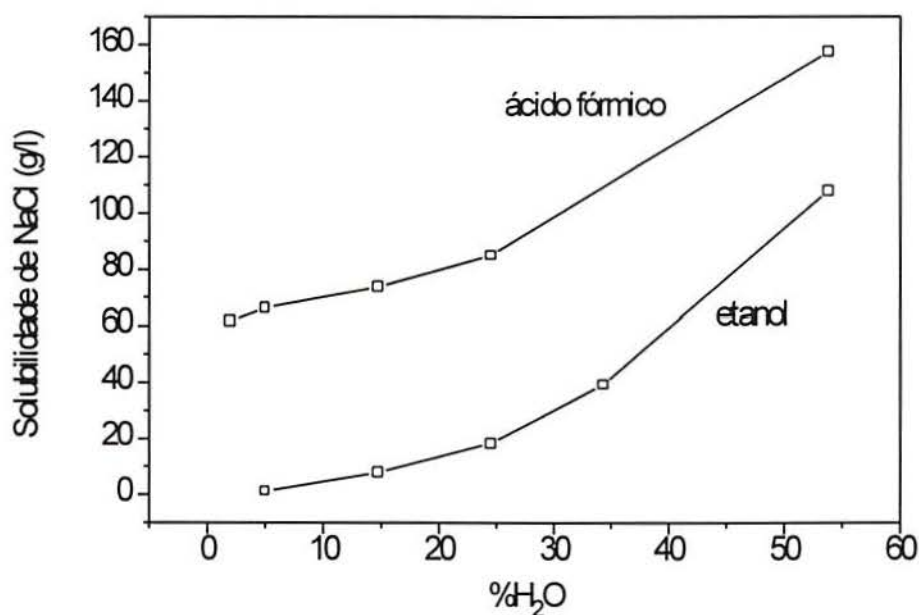


FIGURA 4.2: Solubilidade de NaCl das soluções de etanol e de ácido fórmico plotadas em função da concentração de água a T=25°C.

4.3 Ensaio potenciodinâmicos

Os resultados dos ensaios potenciodinâmicos realizados com as soluções de etanol/água/NaCl estão plotados nas figuras 4.3 a 4.6. Os testes foram feitos com uma velocidade de varre-

dura de 0,1 mV/s e nas condições citadas no item 3.2.3.

A figura 4.3 mostra as varreduras positivas e negativas (idas e voltas) dos ciclos voltamétricos potenciodinâmicos para as soluções de 0,019mol/L NaCl. Nesta figura percebe-se que, nesta concentração de NaCl, as curvas em soluções contendo etanol mostram uma acentuada inclinação, representando uma considerável queda ôhmica em relação à curva contendo NaCl em 100% de água. Isto pode ser explicado pela baixa concentração de cloreto e pela baixa condutividade apresentada pelas soluções alcoólicas. As curvas em geral apresentam um potencial característico de elevação drástica de corrente, definido aqui como E_{pit} não-estacionário, caracterizando a nucleação do pite. Este potencial foi considerado como o potencial em que a corrente atinge o valor de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Após a inversão da direção de polarização, a corrente geralmente sobe, sendo esta elevação maior para soluções com menor teor de água. A corrente apresenta na volta um pico e decresce, atingindo um valor próximo a zero, para um potencial suficientemente baixo (negativo). Este potencial caracteriza a repassivação dos pites nucleados, chamado aqui de potencial de repassivação ($E_{repassivação}$).

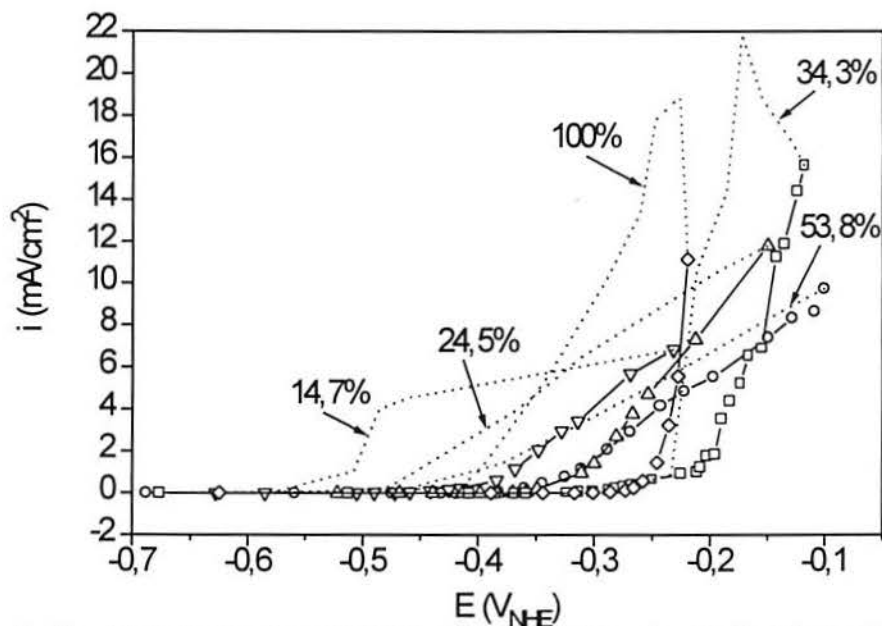


FIGURA 4.3: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (idas-linha cheia e voltas-linha pontilhada) do Al5N nas diferentes soluções de água/etanol a 0,019mol/L de NaCl. $v=0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

As curvas potenciodinâmicas (idas e voltas) nas soluções de 0,1mol/L NaCl estão plotadas na figura 4.4 e mostram a mesma tendência na volta ao potencial inicial. Nestas curvas, em geral, os potenciais de pite (não-estacionários) aparentemente são mais positivos que o potencial de pite para a solução de 100% de água. Os valores citados na literatura, determinados galvanostaticamente ou potenciodinamicamente com uma velocidade de apenas 0,05 mV/s [36] são de -435 mV e se situam, portanto, em valores intermediários entre os E_{repass} e os E_{pit} não-estacionários aqui medidos.

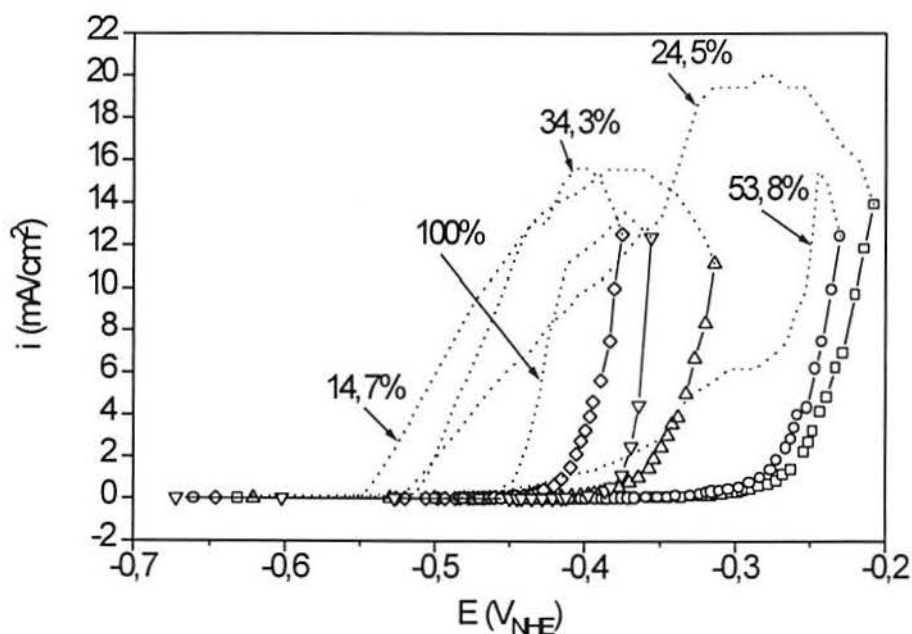


FIGURA 4.4: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (idas e voltas) do Al5N nas diferentes soluções de água/etanol a 0,1mol/L de NaCl. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Restringindo-se a análise a densidades de corrente inferiores a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, portanto a regiões com pouca queda ôhmica, pode-se observar que o processo de pite inicia "antes" para as soluções em que a atividade de água foi reduzida com a adição de etanol, como mostra a figura 4.5, para a concentração de 0,019mol/L. Tal efeito não é tão evidente para as soluções de 0,1mol/L de NaCl (Fig.4.6). Portanto, para uma menor concentração de cloreto, uma menor concentração do oxidante H_2O facilita a nucleação do pite, o que não é observado claramente para uma

maior concentração de cloreto.

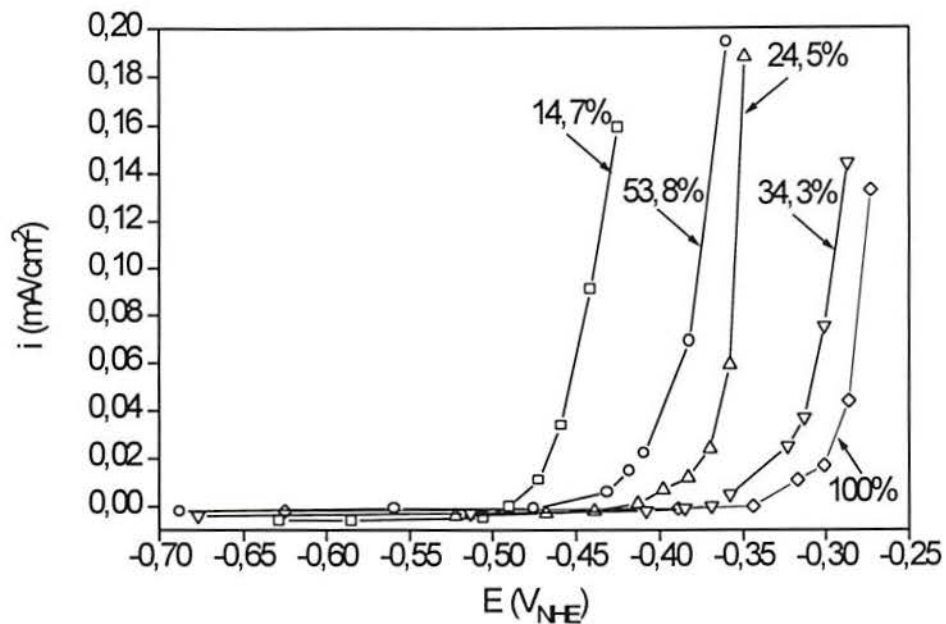


FIGURA 4.5: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas a baixas densidades de corrente ($0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) para Al5N, na concentração de $0,019\text{mol/L}$ de NaCl em soluções de etanol/água. $v=0,1\text{mV/s}$

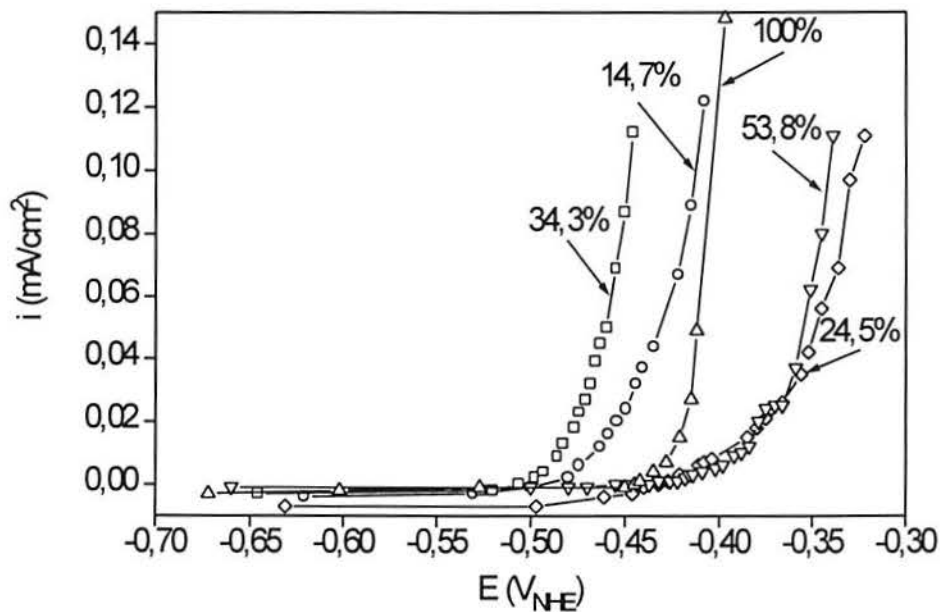


FIGURA 4.6: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas a baixas densidades de corrente ($0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) para Al5N, na concentração de $0,1\text{mol/L}$ de NaCl em soluções de etanol/água. $v=0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

De modo geral, em relação aos testes potenciodinâmicos pode-se observar que quanto menor a concentração de água menor é o potencial necessário para que a corrente volte a ser nula e portanto mais difícil é a repassivação. Percebe-se ainda que, em geral, quanto menor o teor de água das soluções maior é a carga que flui após nucleado o pite até a repassivação total, o que se deve à nucleação mais demorada. Na figura 4.7 são plotados os valores máximos de densidade de corrente ($i_{\text{máx}}$) versus a %H₂O, retirados das figuras 4.3 e 4.4. Considera-se como $i_{\text{máx}}$ o maior valor alcançado pela corrente, para cada concentração de água, independente do sentido da varredura. As correntes máximas estão relacionadas com os potenciais de pite não-estacionários de tal forma que seguem a mesma ordem de porcentagem de água, fato observado também para os potenciais de repassivação. Este comportamento apresenta discrepâncias no que se refere às concentrações intermediárias de água (34,3% e 53,8%) para a concentração de 0,019mol/L. Tal fato pode ser devido a efeitos concorrentes (passivação versus dissolução do alumínio) atuando nestas condições.

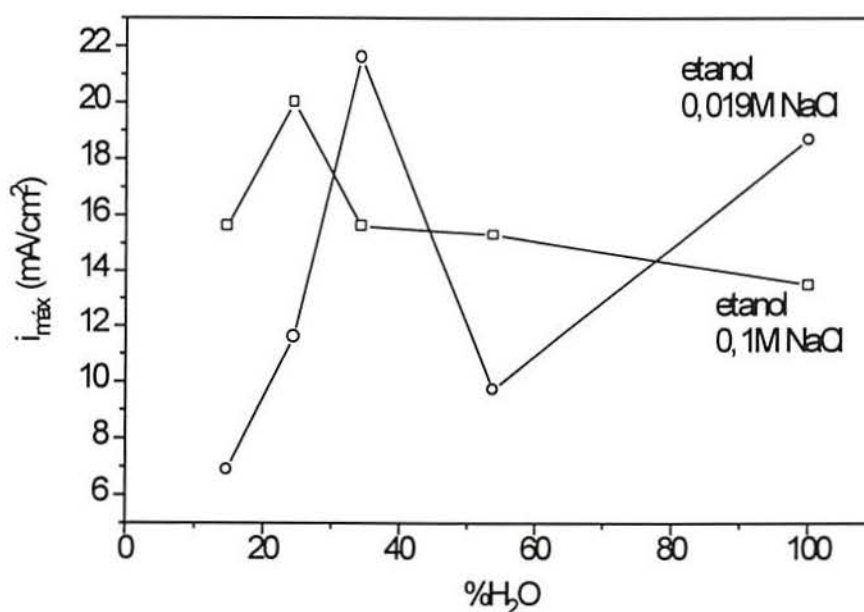


FIGURA 4.7: Valores de $i_{\text{máx}}$ dos testes potenciodinâmicos versus a concentração de água para as soluções 0,1mol/L e 0,019mol/L de NaCl em etanol/x%H₂O.

Nas curvas das figuras 4.3 e 4.4 observa-se que a volta

ao potencial inicial segue uma ordem crescente de porcentagem de água, no que diz respeito ao potencial onde $i \rightarrow i_{\text{repass}}$, o que pode ser constatado nas linhas tracejadas. A figura 4.8 mostra graficamente os potenciais de repassivação, onde a $i \rightarrow i_{\text{repass}}$, versus a %H₂O do eletrólito. Entende-se aqui por potencial de repassivação, E_{repass} , o potencial em que a corrente torna-se inferior a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no retorno de um ensaio potenciostático, após nucleado o pite. Observa-se um crescimento acentuado do E_{repass} com o aumento da porcentagem de água, até serem atingidas as concentrações intermediárias (34,3 a 53,8%), onde ocorre um leve pico.

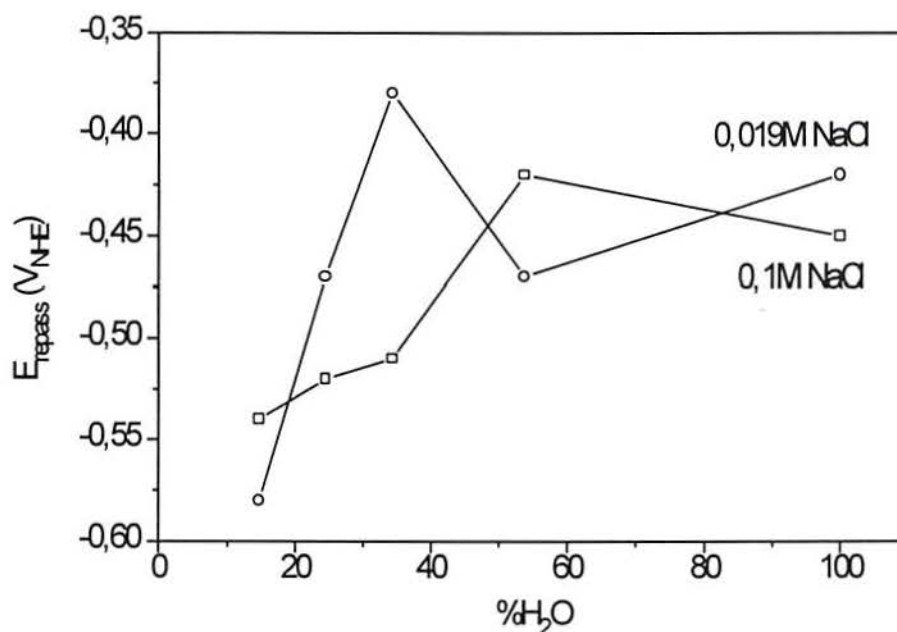


FIGURA 4.8: Potenciais em que $i \rightarrow i_{\text{repass}}$ no retorno da varredura versus a concentração de água para as soluções 0,1mol/L e 0,019mol/L de NaCl em etanol/x%H₂O.

Na volta da varredura, com $v=0,1\text{mV}/\text{s}$, a corrente de dissolução do alumínio, após ter sido nucleado o pite, não volta imediatamente à corrente passiva, quando o potencial baixa a valores menores do que o potencial de pite estacionário (ver item 4.4), ocorrendo a histerese nas curvas. Este efeito também ocorre em soluções aquosas com velocidades mais altas de varredura. Quando o potencial aplicado é levado a valores inferiores ao potencial de pite, o ataque continua, porém de forma mais lenta e dentro das cavidades, devido às correntes residuais

[14]. O eletrólito ácido permanece dentro dos pites, dependendo da morfologia das cavidades, fazendo com que haja uma redução no fluxo entre cavidades e solução e, com isto, a manutenção do baixo pH dentro dos pites. As correntes residuais diminuem quando o eletrólito, dentro das cavidades, se torna neutro, o que ocorre com o aumento da redução de H^+ em potenciais catódicos. Sugere-se então, que o potencial em que $i \rightarrow i_{repass}$ dependa da concentração de água no eletrólito. Pode-se observar o efeito da concentração de água no potencial de pite em correntes mais baixas (Figs.4.5 e 4.6), onde a influência da queda ôhmica é muito pequena. De modo geral, espera-se que a concentração de água possa exercer influência tanto na passividade e dissolução do alumínio, como no pH no interior do pite.

Em termos de concentração do ânion agressivo, observa-se que, quando esta concentração é aumentada, ocorre uma maior histerese nas curvas potenciodinâmicas das figuras 4.3 e 4.4, mostrando um aumento na carga até a repassivação completa da superfície. É conhecido da literatura [12,32] que, com uma concentração de cloreto mais baixa, a corrente começa a aumentar em potenciais mais anódicos, fato observado nas figuras 4.5 e 4.6, para baixas densidades de corrente.

4.4 Testes galvanostáticos

4.4.1 Ensaio em etanol

Os resultados dos testes em soluções alcoólicas estão plotados nas figuras 4.9 e 4.10. Nestas soluções, os ensaios foram feitos com as mesmas concentrações de cloreto usadas no método potenciodinâmico (0,019 e 0,1mol/L) para que se pudesse comparar o potencial de pite medido nos dois métodos (estacio-

nário e não-estacionário). Na figura 4.9 estão plotados os testes realizados em etanol+x%água e 0,019mol/L NaCl. As densidades de corrente utilizadas para os ensaios foram de 0,05, 0,25, 0,50 e 1,00 mA/cm². Nesta figura observa-se que, na menor densidade de corrente, os potenciais de pite aumentam com o aumento da concentração de água. Com o aumento da corrente, esta tendência torna-se dispersa, talvez pelo efeito da queda ôhmica.

Na figura 4.10, na concentração de 0,1mol/L NaCl, os efeitos da quantidade de água não ficam muito claros, visto que não seguem a mesma tendência da figura 4.9, onde a concentração de cloreto é mais baixa. Nesta figura, as curvas de 14,7 e 24,5% saem fora do que era esperado, iniciando o processo de pite em potenciais mais positivos que o da água pura.

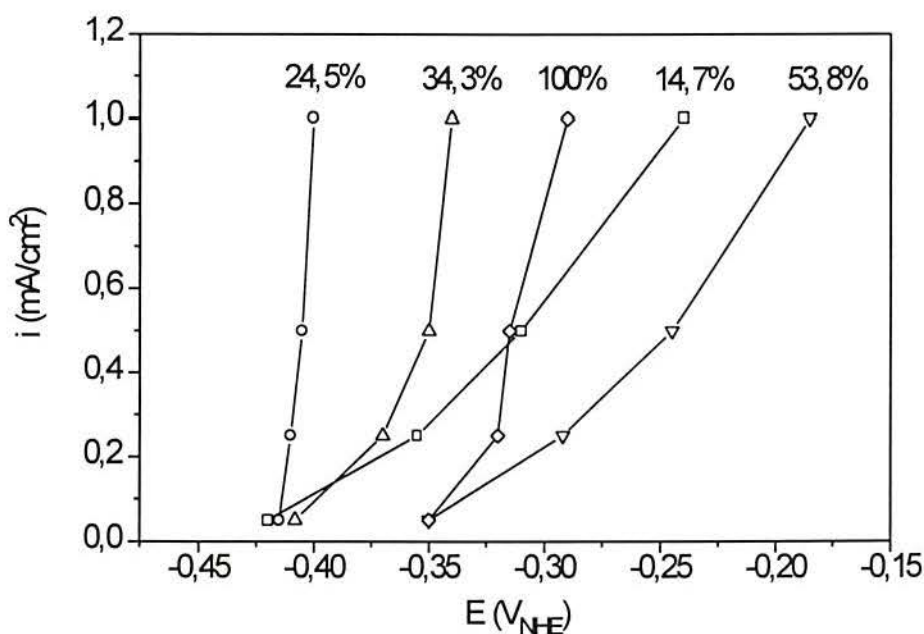


FIGURA 4.9: Comparação das curvas galvanostáticas das soluções de etanol com diversas porcentagens de água e na concentração de 0,019mol/L de NaCl.

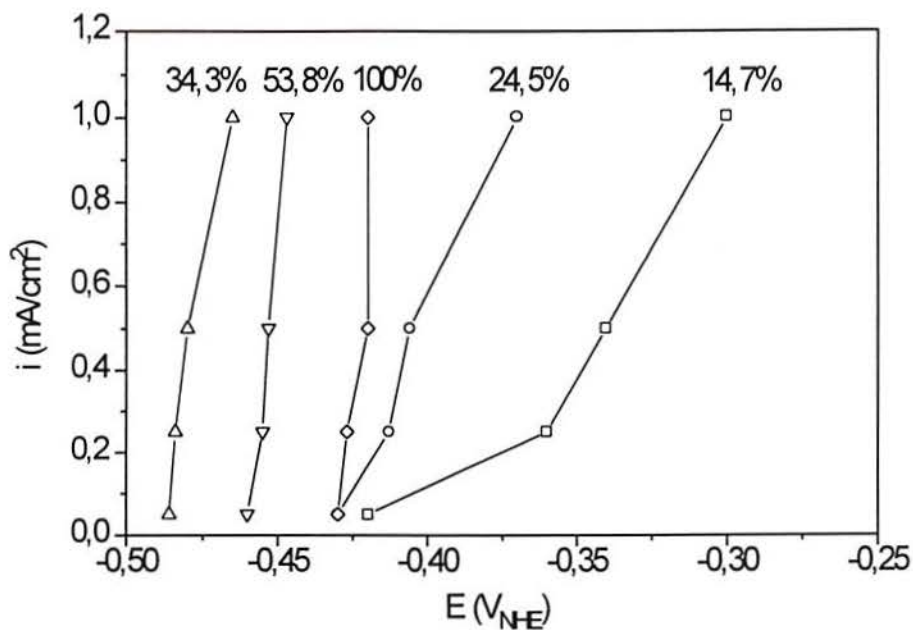


FIGURA 4.10: Comparação das curvas galvanostáticas das soluções de etanol com diversas porcentagens de água e na concentração de 0,1mol/L de NaCl.

4.4.2 Ensaio em ácido fórmico

As soluções de ácido fórmico + x% água foram utilizadas em virtude deste eletrólito possuir um teor mais baixo de água em sua fórmula ($\pm 2\%$), possuindo também uma condutividade mais alta. As concentrações de água usadas nestes testes foram de 2, 5, 14,7, 24,5 e 53,8% em volume e os resultados são mostrados na figura 4.11 abaixo.

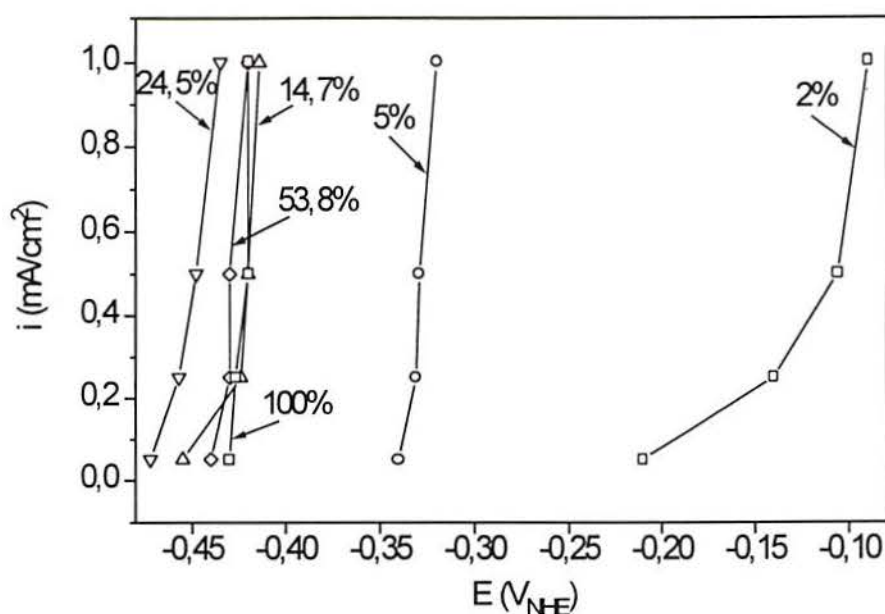


FIGURA 4.11: Curvas galvanostáticas para as diferentes soluções de ácido fórmico + $x\%H_2O$ na concentração de $0,1\text{mol/L NaCl}$.

Nestas curvas pode-se observar que, para baixas densidades de corrente ($0,05\text{mA/cm}^2$), define-se uma certa tendência no que se refere aos potenciais de pite para as curvas de 2, 5, 14,7 e 24,5%, porém quando se plota a curva de 100% e 53,8%, esta tendência fica comprometida. Este fato pode ser relacionado com os valores de condutividade, que são muito próximos para estas duas soluções, sendo que a solução de 53,8% possui uma condutividade ainda mais alta que a solução de água pura.

4.5 Influência da concentração de H_2O no E_p

Dos resultados apresentados nos testes galvanostáticos e potenciodinâmicos, verifica-se que o conteúdo de água possui uma considerável influência no potencial de pite do alumínio.

Nas medidas galvanostáticas, o potencial de pite estacionário apresenta variações na faixa de 100mV , para os eletrólitos

tos com etanol e de 250mV para os eletrólitos com ácido fórmico. A condutividade reduzida, presente nas soluções de etanol, foi minimizada nos testes com ácido fórmico, minimizando assim, o efeito da queda ôhmica e reduzindo a inclinação das curvas.

Na figura 4.12 são mostradas as variações dos potenciais de pite com a concentração de água. Nesta figura estão plotados os potenciais de pite obtidos dos testes galvanostáticos, na densidade de corrente de $0,05 \text{ mA/cm}^2$, tanto das soluções de ácido fórmico/x%água quanto de etanol/x%água, em todas as concentrações utilizadas neste trabalho. Nestas medidas efetuadas na concentração de $0,1 \text{ mol/L}$ de NaCl, tanto para álcool quanto para ácido fórmico, observa-se que o potencial de pite é mais baixo em concentrações intermediárias de água, demonstrando que podem estar ocorrendo efeitos concorrentes. Estes efeitos também podem ser causados pela queda ôhmica e/ou pela atividade do cloreto em função do tipo de eletrólito utilizado. Porém, uma vez que o conteúdo de água possui influência na condutividade e na solubilidade do NaCl, é possível relacionar tais efeitos ao teor de água das soluções. Em consequência destes fatores, observa-se um mínimo nas curvas.

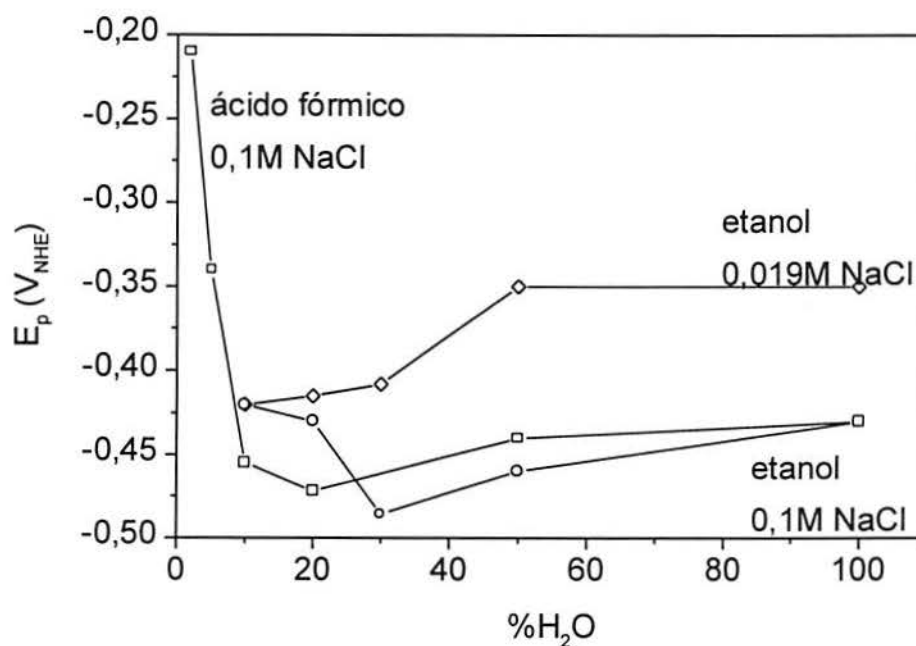


FIGURA 4.12: Comparação dos potenciais de pite estacionários das soluções de etanol/x%água e ácido fórmico/x%água na densidade de corrente de $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$.

No gráfico da figura 4.13 estão plotados os valores de potenciais de pite estacionários versus a condutividade e pode-se observar a mesma tendência encontrada na figura 4.12, ocorrendo pontos de mínimos em concentrações intermediárias de água, fato esperado, visto que a condutividade aumenta com o aumento da concentração de água. Constata-se, entretanto, que para as soluções de etanol a 0,019mol/L NaCl, embora as condutividades sejam as mais baixas, os potenciais de pite são mais positivos que para as demais concentrações, excetuando-se as soluções de ácido fórmico puro (2%) e de 5% H₂O. A explicação para tal fato pode ser a formação de um tipo de filme salino protetor da superfície que estaria presente nas soluções de 2 e 5% H₂O, formado quando não há muita disponibilidade de água [37], e que só é rompido em potenciais mais anódicos.

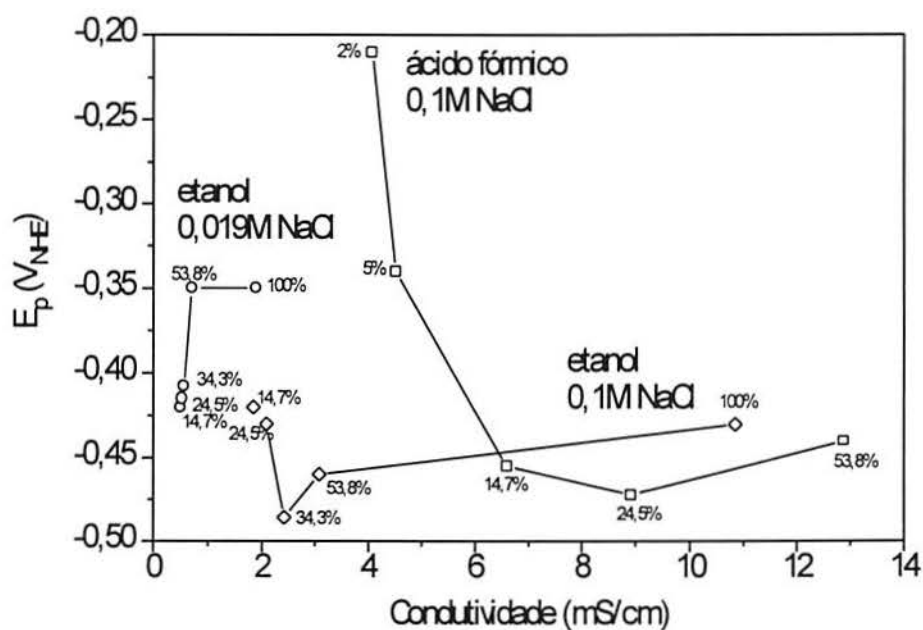


FIGURA 4.13: Potenciais de pite estacionários a $0,05\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ versus condutividade das soluções etanol/x%água e ácido fórmico/x%água.

4.6 Morfologia do ataque por pites

A análise microscópica das amostras ensaiadas mostra uma corrosão por pites generalizada em toda a superfície. Como é conhecido da literatura, o ataque em soluções aquosas é cristalográfico e com faces {100} e esta forma se mantém mesmo quando se reduz a atividade de água. Este tipo de ataque pode ser constatado nos itens 4.6.1 e 4.6.2, onde são mostradas micrografias dos ensaios potenciodinâmicos e galvanostáticos, respectivamente.

4.6.1 Ensaios potenciodinâmicos

Estes ensaios foram realizados para as soluções alcoólicas e serão apresentados de acordo com a concentração de cloreto: 0,019mol/L e 0,1mol/L. Pode-se observar nas figuras seguintes, que a estrutura torna-se mais fina à medida que o conteúdo de água diminui, porém mantém-se cristalográfica e com faces {100}. Este efeito se mantém, independentemente da concentração de cloreto.

4.6.1.1 Soluções de etanol/x% H_2O a 0,019mol/L NaCl

Abaixo estão relacionadas as micrografias referentes aos ensaios potenciodinâmicos a 0,019mol/L de cloreto (Figs. 4.14 a 4.19), mostrando a morfologia da corrosão por pites nas diferentes concentrações de água. A superfície ensaiada apresenta

um grande número de pontos de nucleação (Fig. 4.14) para todas as amostras nesta concentração de cloreto. Na figura 4.14 é feita uma comparação da morfologia da superfície de todas as amostras testadas. Verifica-se ainda, uma considerável modificação superficial nas amostras à medida que o conteúdo de água é alterado, de modo que a intensidade de nucleação diminui sensivelmente com o aumento da concentração de água e os pites tornam-se maiores.

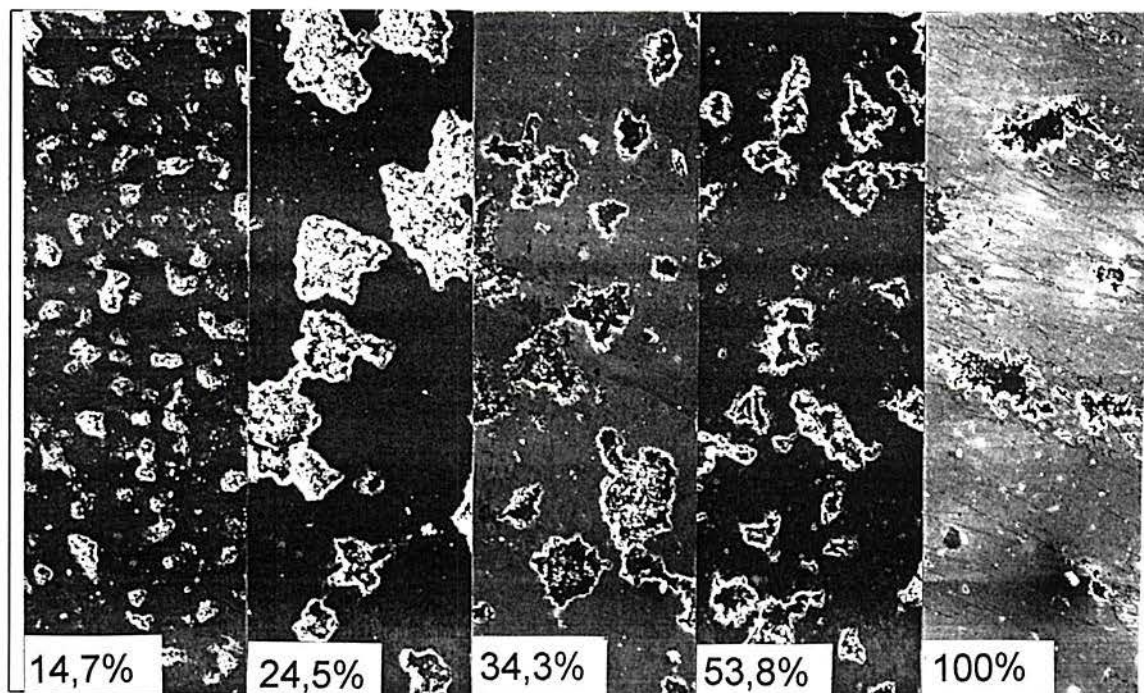


FIGURA 4.14: Comparação da morfologia superficial para as amostras a $0,019\text{mol/L NaCl}$ em etanol/ $x\%H_2O$ (MEV - $\times 100$).

Nas figuras 4.15 a 4.19 são apresentadas micrografias das amostras e percebe-se que a estrutura da corrosão torna-se mais fina quanto menor é o conteúdo de água.

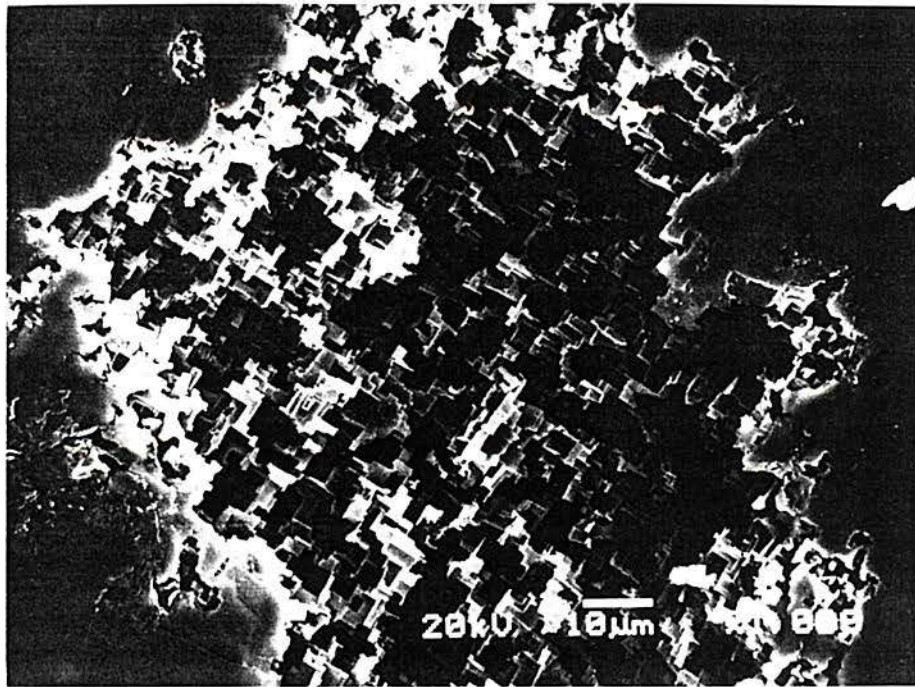


FIGURA 4.15: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução 100% água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000)

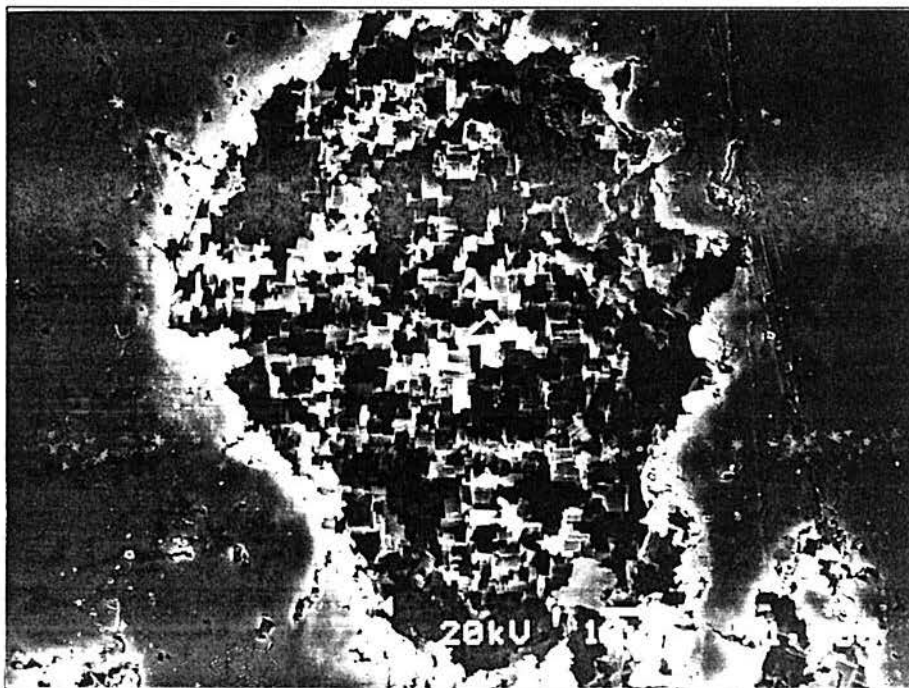


FIGURA 4.16: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/53,8% água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000)

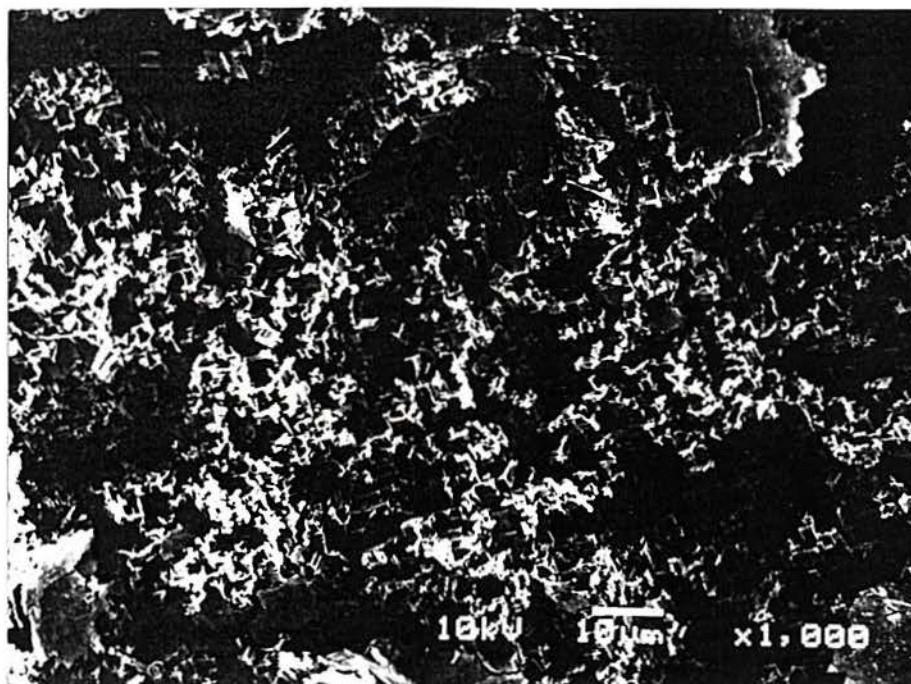


FIGURA 4.17: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/34,3%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000)

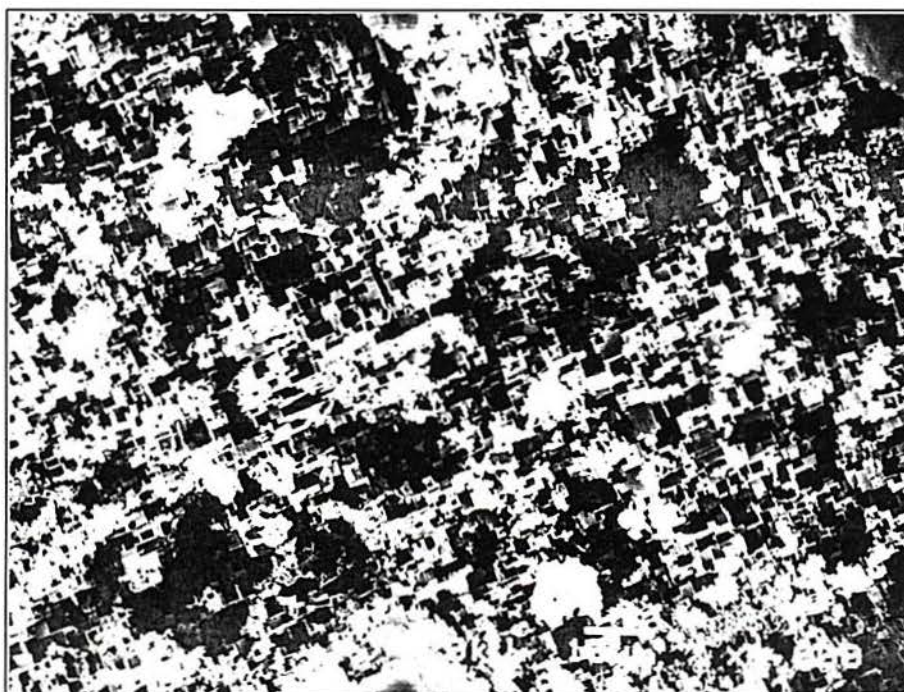


FIGURA 4.18: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/24,5%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x1000)

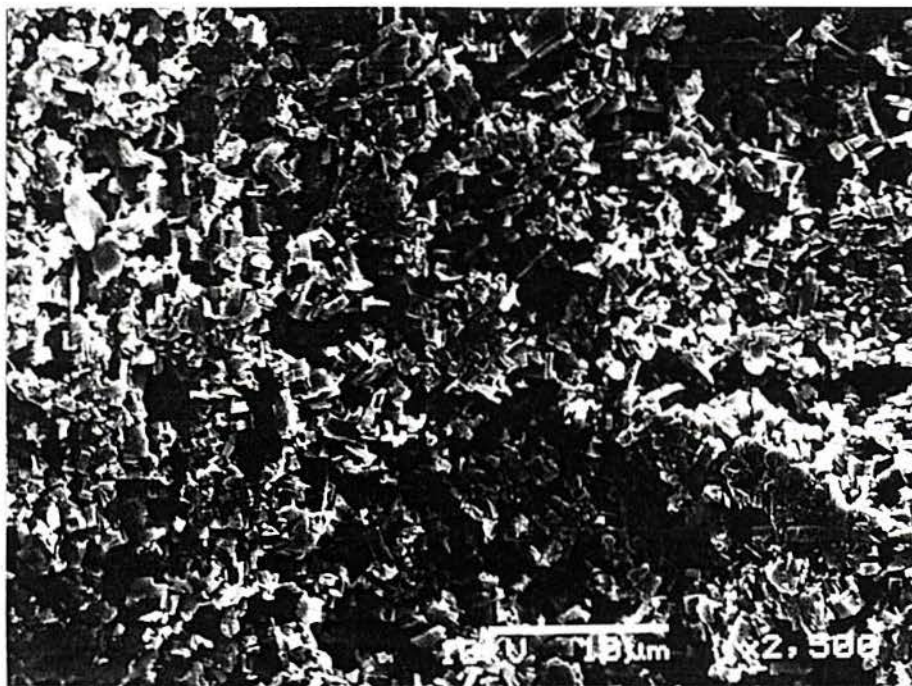


FIGURA 4.19: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/14,7% água/0,019 mol/L NaCl. (MEV x2500)

4.6.1.2 Soluções de etanol/ $x\%$ H₂O a 0,1 mol/L NaCl

As figuras 4.20 a 4.25 são micrografias das amostras testadas em soluções alcoólicas a 0,1 mol/L NaCl e mostram a morfologia do ataque por pites. Também nesta concentração de cloreto pode ser verificado um grande número de pontos de nucleação na superfície, como mostrado na figura 4.20, e as estruturas cristalográficas mais finas e com faces {100}, à medida que o conteúdo de água diminui. Também para esta concentração de cloreto a intensidade de nucleação aumenta com a redução da porcentagem de H₂O.

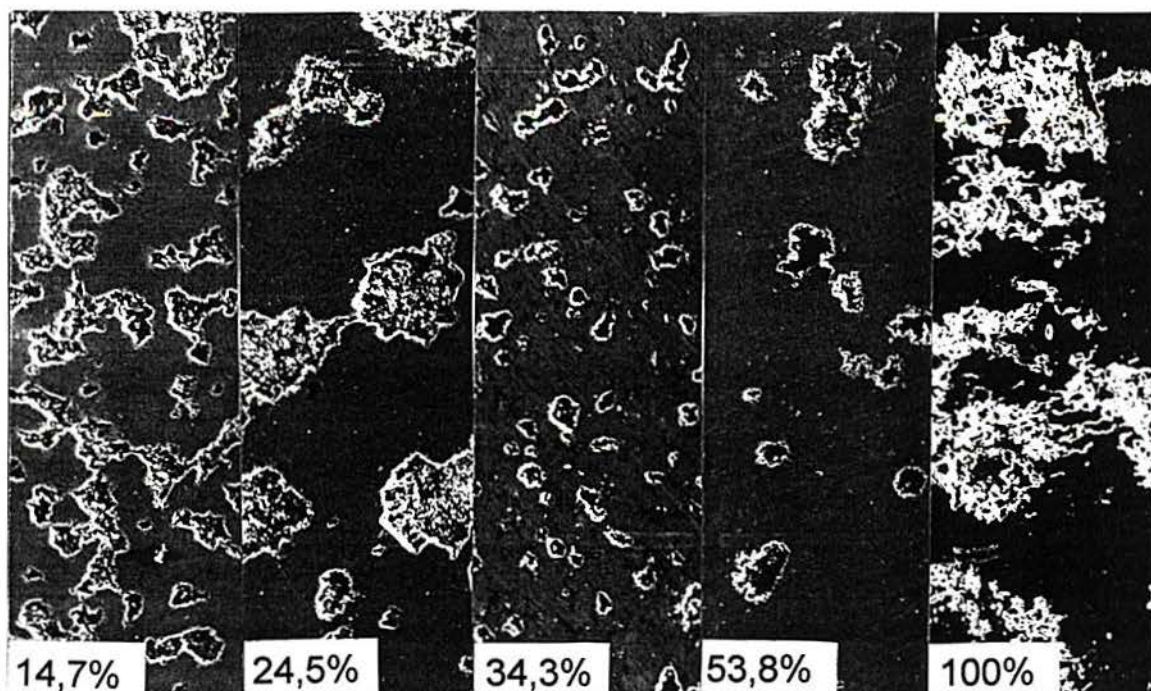


FIGURA 4.20: Comparação da morfologia superficial para as amostras a 0,1mol/L NaCl em etanol/x% H_2O (MEV x100).

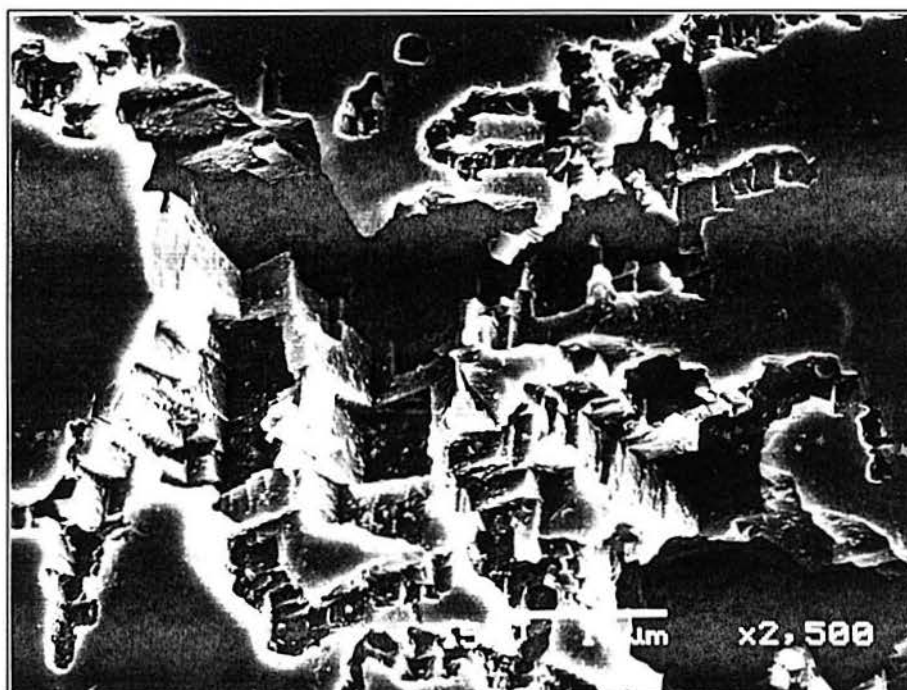


FIGURA 4.21: Micrografia do Al₅N após ensaio potenciodinâmico em solução 100%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

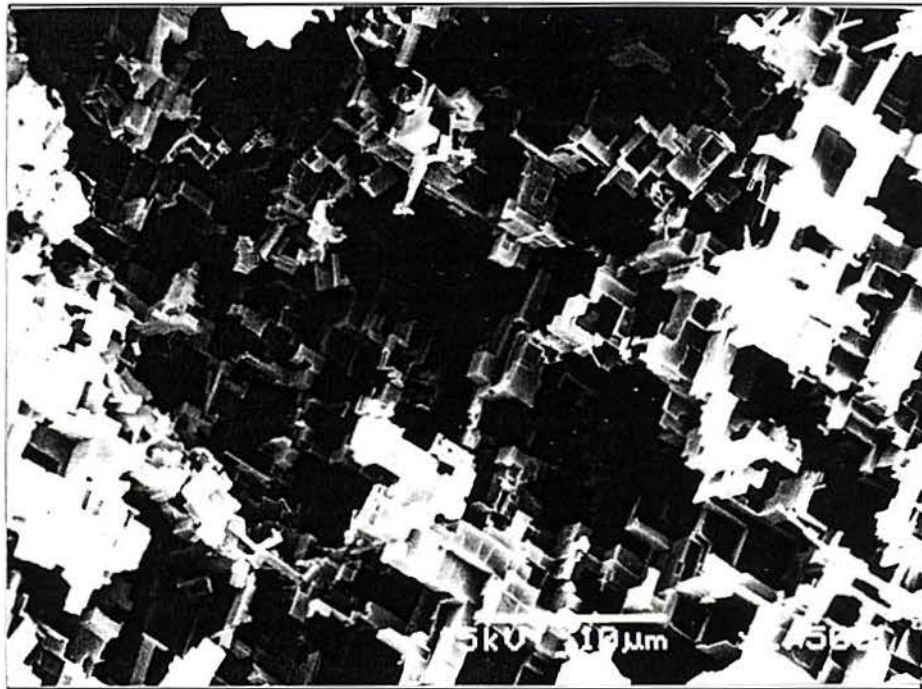


FIGURA 4.22: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

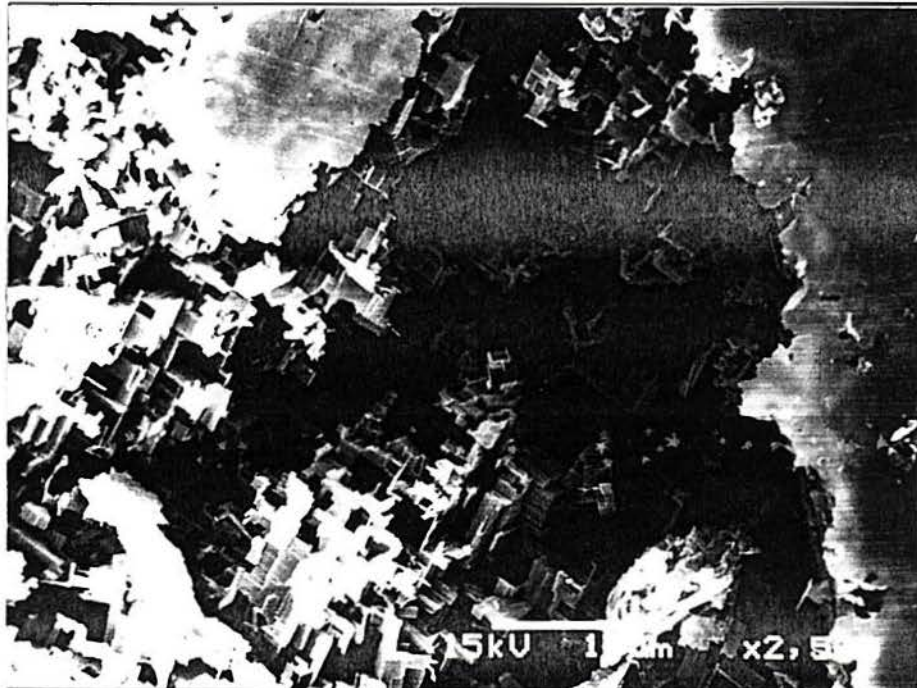


FIGURA 4.23: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/34,3%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

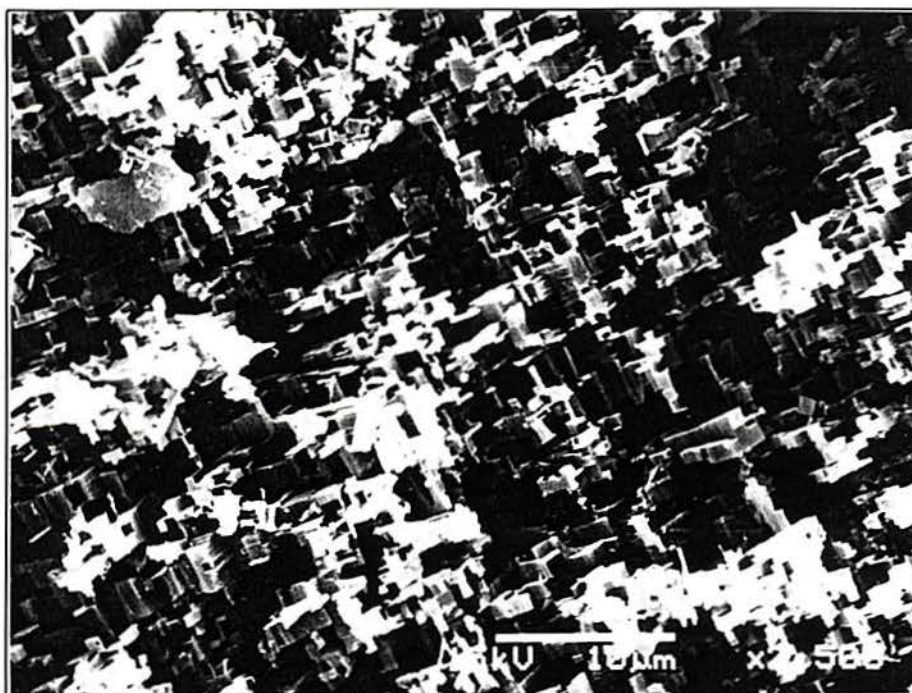


FIGURA 4.24: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/24,5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

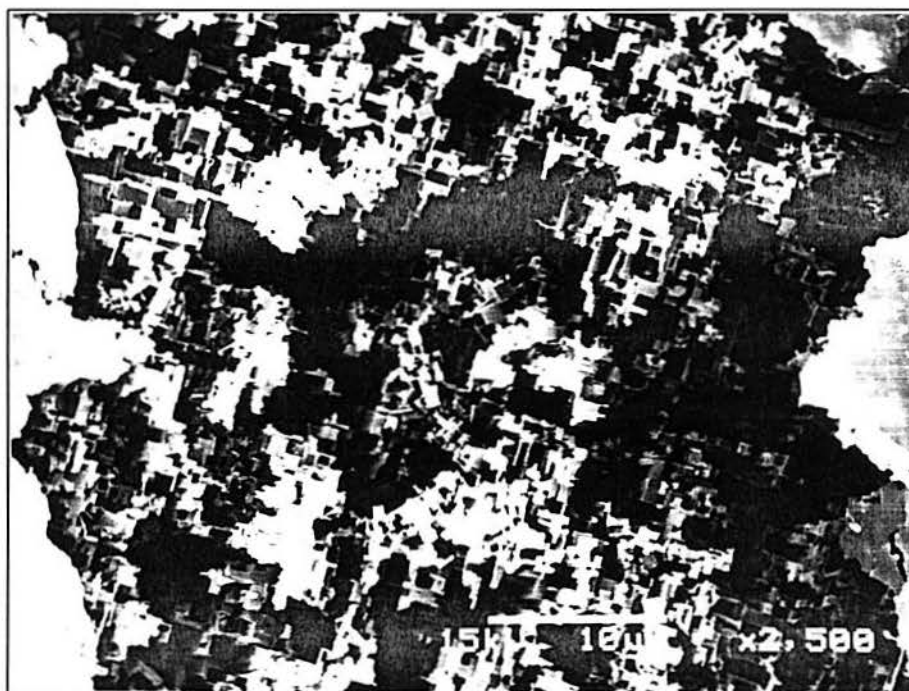


FIGURA 4.25: Micrografia do Al5N após ensaio potenciodinâmico em solução de etanol/14,7%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

4.6.2 Ensaaios galvanostáticos

Os ensaios galvanostáticos foram realizados para todas as soluções de etanol (0,019mol/L e 0,1mol/L) e também para as soluções em que foi utilizado ácido fórmico (0,1mol/L). Nestes testes, o ataque à superfície nem sempre pode ser verificado mediante simples observação, sem o uso de microscópio, como nos ensaios potenciodinâmicos, porém conserva-se a mesma tendência de estruturas mais finas com a redução do conteúdo de água.

4.6.2.1 Soluções de etanol/x% H_2O a 0,019mol/L NaCl

Nas figuras 4.26 a 4.30 são apresentadas as amostras testadas nas soluções de etanol/x% H_2O /0,019mol/L NaCl.

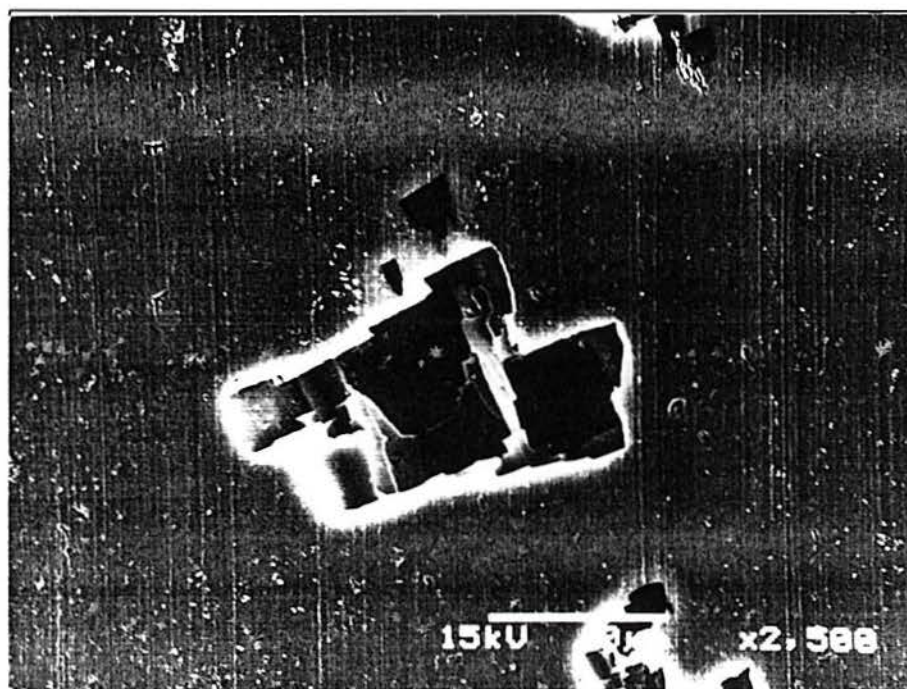


FIGURA 4.26: Micrografia do Al₅N após ensaio galvanostático em solução 100% água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)

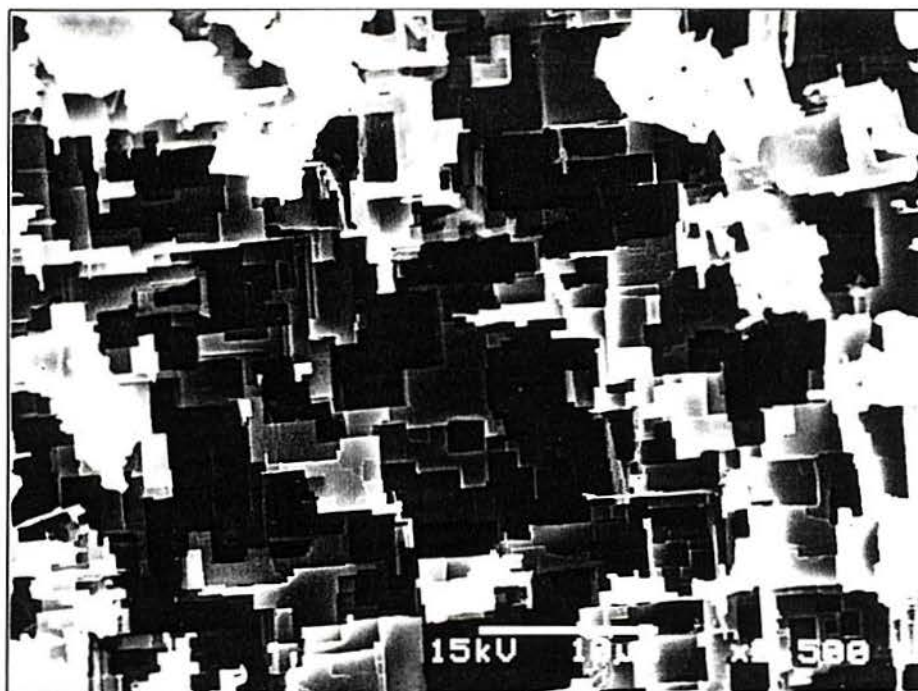


FIGURA 4.27: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/53,8%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)

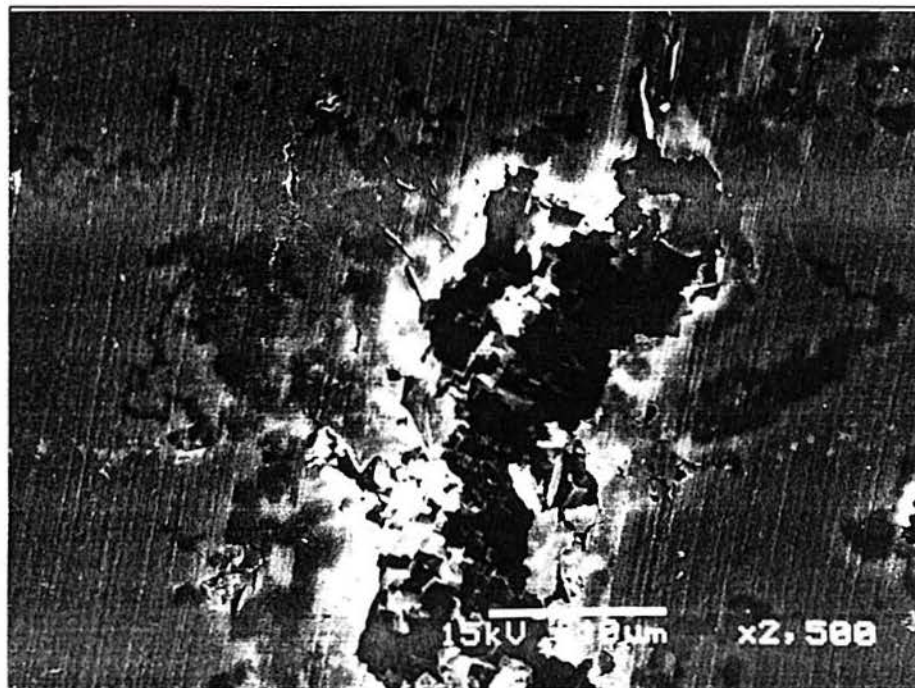


FIGURA 4.28: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/34,3%água/0,019mol/L NaCl. (MEV x2500)

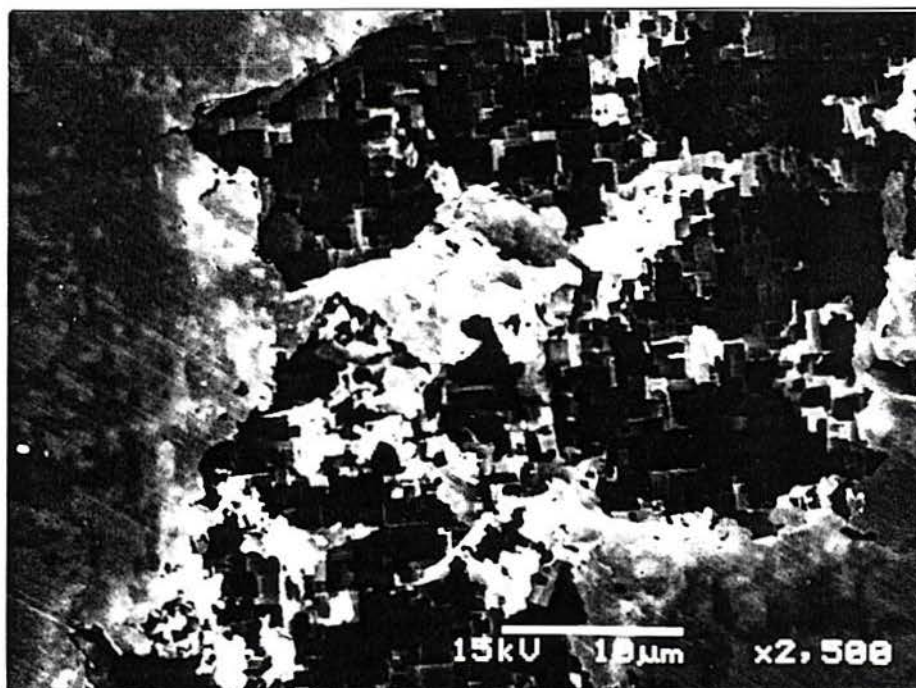


FIGURA 4.29: Micrografia do Al₅N após ensaio galvanostático em solução de etanol/24,5% água/0,019 mol/L NaCl. (MEV x2500)

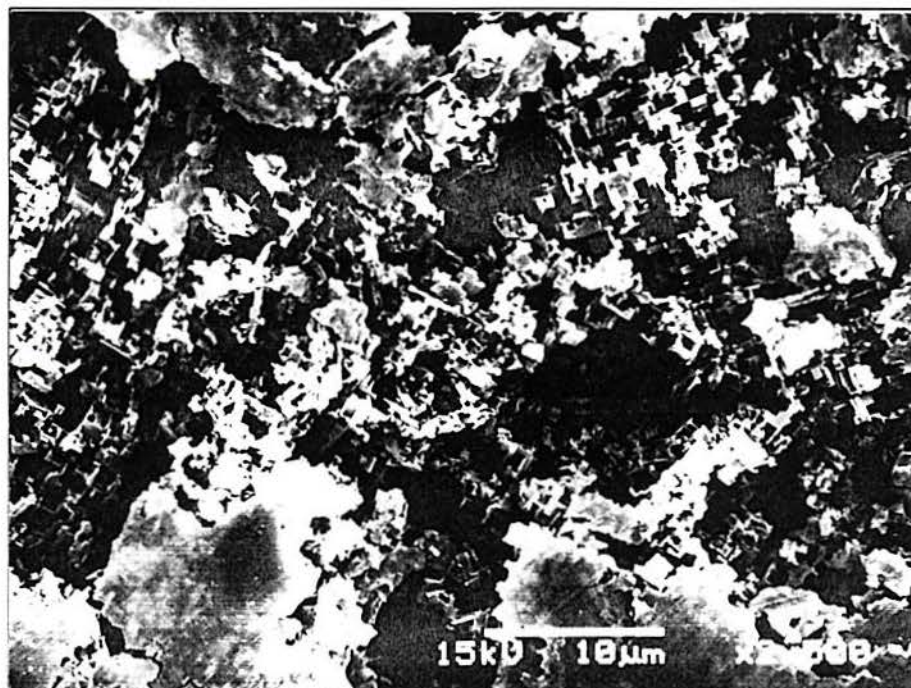


FIGURA 4.30: Micrografia do Al₅N após ensaio galvanostático em solução de etanol/14,7% água/0,019 mol/L NaCl. (MEV x2500)

4.6.2.2 Soluções de etanol/x% H_2O a 0,1mol/L NaCl

Nestes ensaios, com uma maior concentração de cloreto, os pites aparentam ser um pouco maiores do que com uma concentração menor. As amostras são apresentadas nas figuras 4.31 a 4.35.



FIGURA 4.31: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução 100% água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2000)

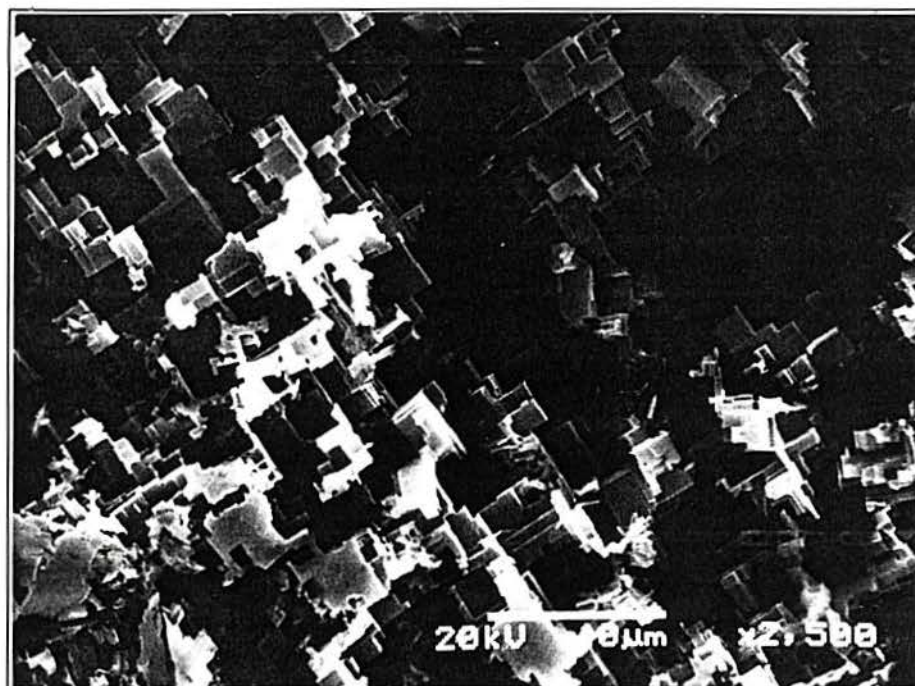


FIGURA 4.32: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

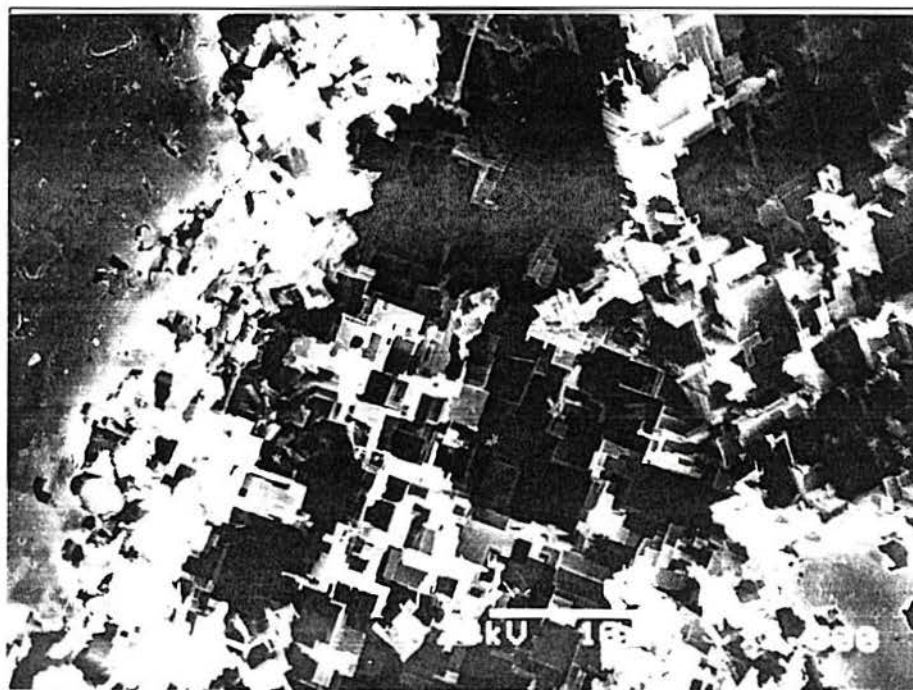


FIGURA 4.33: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/34,3%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

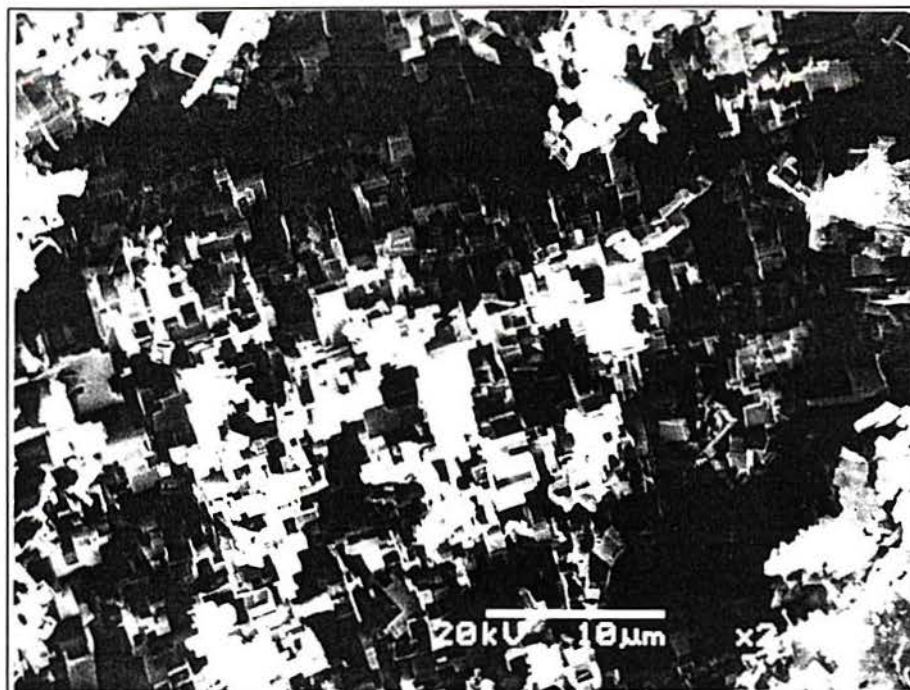


FIGURA 4.34: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/24,5% água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)



FIGURA 4.35: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de etanol/14,7% água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

4.6.2.3 Soluções de ácido fórmico/ $x\%H_2O$ a 0,1mol/L NaCl

Os ensaios realizados usando ácido fórmico + $x\%H_2O$, com a concentração de cloreto em 0,1mol/L apresentam uma morfologia levemente diferente daquelas nas quais se utilizou etanol. Como se pode observar nas figuras 4.36 a 4.40, ocorre a formação de patamares nas faces cristalográficas, verificada nas concentrações intermediárias de água, o que pode significar uma certa influência no mecanismo de propagação do pite.

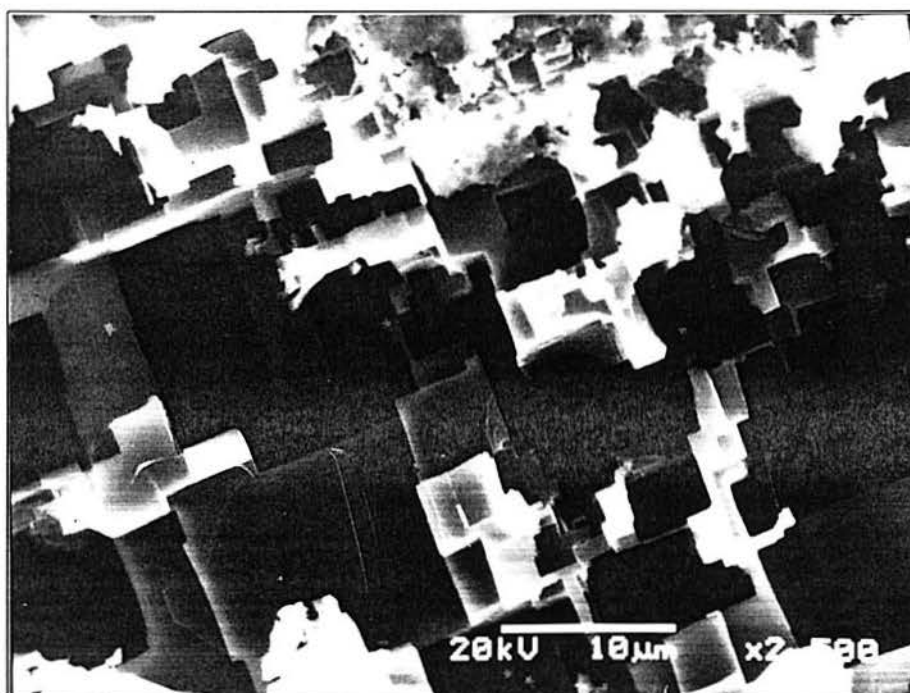


FIGURA 4.36: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/53,8%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

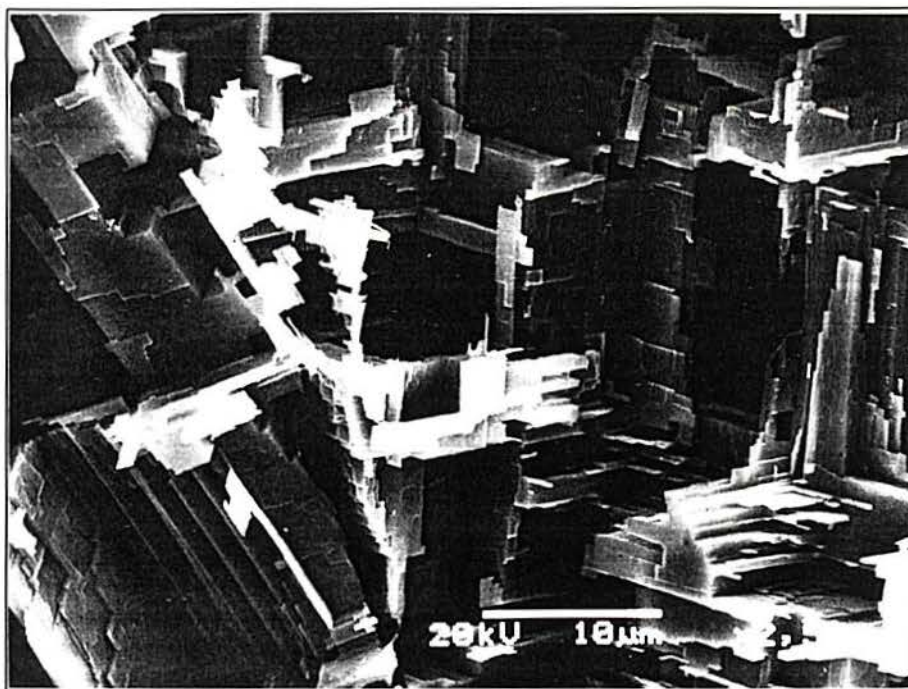


FIGURA 4.37: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/24,5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

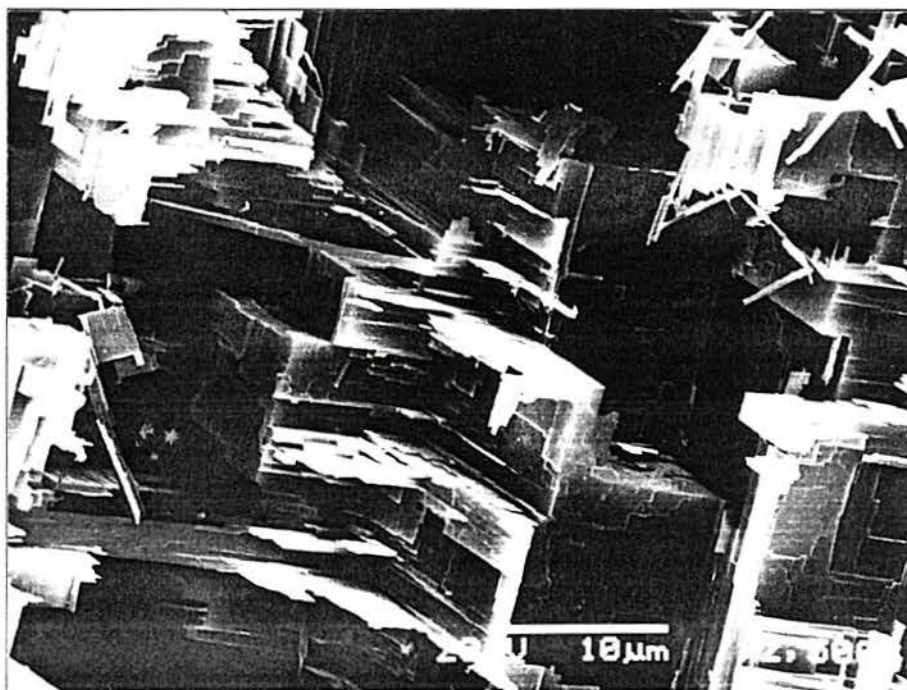


FIGURA 4.38: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/14,7%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

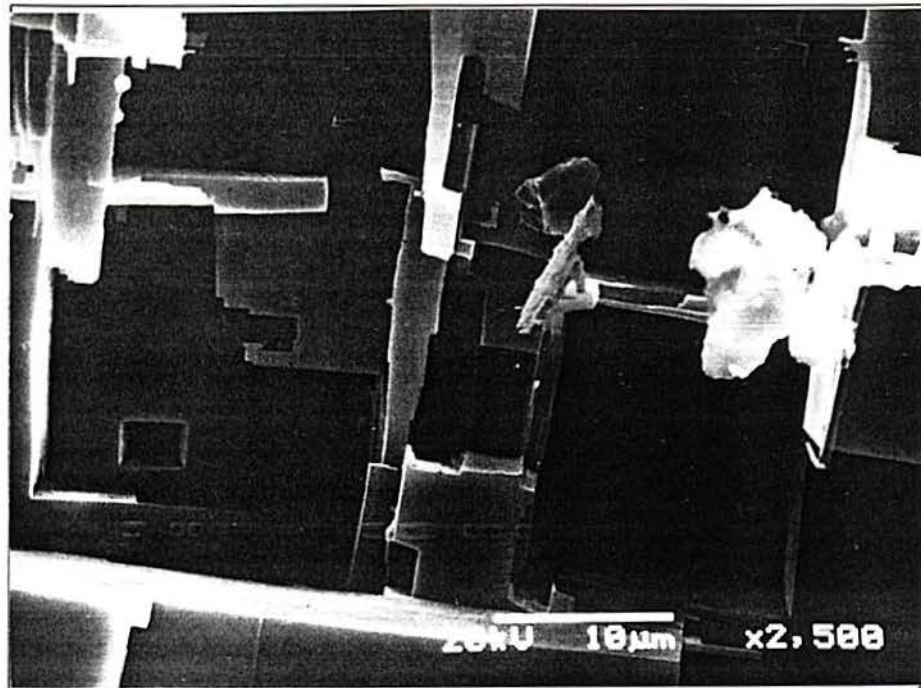


FIGURA 4.39: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico/5%água/0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

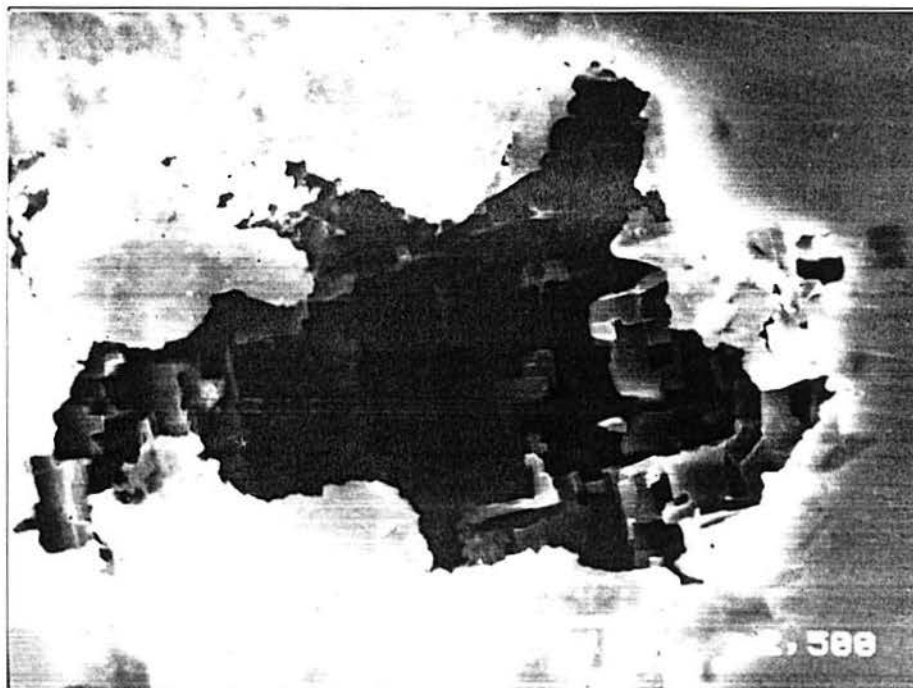


FIGURA 4.40: Micrografia do Al5N após ensaio galvanostático em solução de ácido fórmico puro (2%) a 0,1mol/L NaCl. (MEV x2500)

4.7 A influência da H_2O no pite do alumínio

A proposição inicial deste trabalho foi a de mostrar que, tendo em vista ser a água o agente responsável pela passivação do alumínio, a falta desta poderia alterar a resistência à corrosão localizada do alumínio e os parâmetros que a descrevem. Dentro deste contexto, pode-se imaginar que a redução do conteúdo de água nos eletrólitos deva diminuir sua condutividade, a solubilidade de sais, alterar as propriedades de filmes salinos hidratados (do tipo $AlCl_3 \cdot xH_2O$) no fundo do pite (os quais estabilizam a frente ativa do pite), a repassivação e o desprendimento de H_2 . Desta forma, em eletrólitos com baixo teor de água se torna mais fácil a nucleação do pite e mais difícil sua repassivação, pois temos reações concorrentes atuando, as quais são a passivação ao longo das paredes do pite e a dissolução rápida de alumínio no fundo deste.

A figura 4.41 mostra uma representação esquemática do pite durante seu crescimento. Nesta figura, estão representadas v_1 , a velocidade de avanço da frente ativa do pite e, v_2 , a velocidade de crescimento do óxido (avanço da passivação).

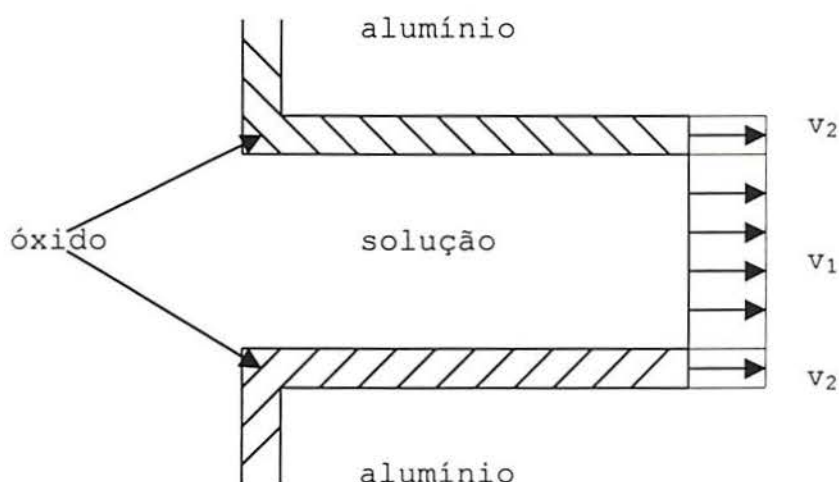


FIGURA 4.41: Representação esquemática do pite.

Estas duas velocidades determinam o crescimento estável do pite, sua passivação (ou morte) e morfologia final resultan-

te:

- $v_1=v_2 \rightarrow$ pite com crescimento estável: superfície ativa de dissolução e seção do pite constantes;
- $v_1>v_2 \rightarrow$ aumento da seção do pite: superfície ativa e seção do pite aumentando;
- $v_1<v_2 \rightarrow$ passivação do pite: superfície ativa diminuindo, passivação total do pite.

Quando o eletrólito possui uma baixa concentração de água, a velocidade de avanço da passivação, v_2 , será mais lenta, por ser a água um reagente da reação de repassivação:



Em resumo, a influência esperada da concentração de água nos diferentes aspectos da corrosão por pite do alumínio é:

* menor %H₂O no eletrólito:

- menor condutividade e maior queda ôhmica (voltamogramas mais inclinados) no eletrólito;
- maior queda ôhmica no interior do pite, logo maior parcela de η_{IR} no pite;
- menor solubilidade do AlCl_3 , maior estabilidade do possível filme salino no fundo do pite. Possível bloqueio do pite por correntes altas de dissolução do Al^{3+} ;
- maior pH no interior do pite (já que o produto iônico da H_2O é constante!): menor i_{H_2} , desprendimento de hidrogênio;

e principalmente:

- menor velocidade de repassivação do pite, logo maior estabilidade mesmo em correntes menores.

O agente oxidante passivador, H_2O , é constantemente consumido por hidrólise do Al^{3+} no fundo do pite e repostado por

difusão de água do eletrólito para o fundo do pite. Logo, desconsiderando outros fatores, para menores concentrações de água no eletrólito, serão necessárias menores densidades de corrente no fundo do pite. Isto causaria menores valores de sobretensão e, portanto, um menor E_{pit} medido.

Por outro lado, uma diminuição da %H₂O provoca uma diminuição da condutividade e, portanto, um efeito inverso do mencionado acima. Ainda mais, com a diminuição da concentração de água é possível que o AlCl₃ atue também como passivante do pite [38].

Os resultados observados neste trabalho confirmam que a redução da %H₂O dificulta a repassivação, o que é verificado pela diminuição do E_{repass} (Fig. 4.8).

Quanto ao E_{pit} , na região de altas concentrações de água, de 100% a 34,3% H₂O, verifica-se o inicialmente proposto, isto é, E_{pit} é menor para menores concentrações de água, tanto em etanol como em ácido fórmico e tanto para as concentrações de 0,019mol/L como para 0,1mol/L NaCl. Para concentrações de água menores do que 34,3%, o E_{pit} começa a aumentar com a redução da %H₂O, indicando a presença de efeitos concorrentes.

Conclui-se que, para concentrações de água menores ou iguais a 34,3%H₂O, o efeito de menor condutividade e possivelmente também do filme de AlCl₃ atuando como passivante passam a dominar sobre o efeito de diminuição da velocidade de repassivação.

Verifica-se também, uma alteração na morfologia do pite: em geral, quanto maior a %H₂O, maiores e em menor número são os pites, indicando uma menor taxa de nucleação. Isto também está de acordo com uma maior densidade de corrente no fundo do pite, para uma maior %H₂O.

5 CONCLUSÃO

A concentração de água exerce influência no potencial de pite e a sua variação depende do tipo de eletrólito utilizado:

- para soluções de etanol/água de 14,7% a 100% H_2O o E_{pit} varia em torno de 100 mV;

- para soluções de ácido fórmico/água de 2% a 100% H_2O o E_{pit} varia em torno de 250 mV.

Em conteúdos de água intermediários, o potencial de pite é menor do que em conteúdos mais baixos, levando a crer que possam existir efeitos concorrentes atuando nas concentrações menores. Tal fato foi verificado tanto para soluções de etanol quanto de ácido fórmico.

Do ponto de vista da morfologia, o ataque permanece cristalográfico e com faces {100}, porém, quanto menor o conteúdo de água, mais finas se tornam as estruturas.

Em ensaios potenciodinâmicos verificou-se que, quando se usa baixas concentrações de água, obtém-se uma maior intensidade de nucleação na superfície, enquanto que o número de pontos diminui à medida que o conteúdo de água aumenta, porém as cavidades se tornam maiores. A repassivação da superfície foi dificultada em menores conteúdos de água e pode ser constatada pelo potencial de repassivação, que diminuiu nestas concentrações e pela histerese nas curvas de polarização potenciodinâmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GODARD, H. P. et al. The corrosion of light metals. **The Electrochemical Society**, New York, p.49-69, 1967.
- 2 POURBAIX, M. The electrochemical basis for localized corrosion. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.12-33, 1974.
- 3 KAESCHE, H. Pitting corrosion of aluminum and intergranular corrosion of aluminum alloys. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.516-525, 1974.
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**, 9.ed. Metals Park, Ohio, 1987, v.13:Corrosion, p.113-114.
- 5 WONG, K. P.; ALKIRE, R. C. Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.137, n.10, p.3010-3015, Oct.1990.
- 6 PRYOR, M. J. The influence of the defect structure of aluminum oxide films on the pitting of aluminum in chloride solutions. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.2-11, 1974.
- 7 FRANKEL, G. S.; SCULLY, J. R.; JAHNES, C. V. Repassivation of pits in aluminum thin films. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v. 143, n.6, p.1834-1839, Jun.1996.
- 8 PRIDE, S. T.; SCULLY, J. R.; HUDSON, J. L. Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.141, n.11, p.3028-3040, Nov.1994.
- 9 FRANKEL, G. S. et al. Metastable pitting of stainless steel. **Corrosion**, NACE, Houston., v. 43, n. 7, p.429-436, Jul.1987.

- 10 TAK, Y.; HENDERSON, E. R., HEBERT, K. R. Evolution of microscopic surface topography during passivation of aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.141, n.6, p.1456-1452, Jun.1994.
- 11 BAUMGÄRTNER, M.; KAESCHE, H. Proc. Int. Symp. Corrosion Science and Practice in Honor of M. Pourbaix'85th Birthday. Brussels, 1989.
- 12 GALVELE, J. R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. In: PASSIVITY OF METALS. 1977, Virginia. **Proceedings of the 4th International Symposium on Passivity**, p.285-327, 1977.
- 13 BAUMGÄRTNER, M.; KAESCHE, H. Microtunnelling during localized attack of passive aluminum: the case of salt films vs oxide films. **Corrosion Science**, New York, v.29, n.2/3, p.363-378, 1989.
- 14 KNÖRNSCHILD, G.; FÜLLMANN, T.; KAESCHE, H. Residual currents related to the pitting of aluminum. Submetido à Corrosion Science.
- 15 FOLEY, R. T. Localized corrosion of aluminum alloys - a review. **Corrosion**, NACE, Houston., v.42, n.5, p.277-288, May.1986.
- 16 NGUYEN, T. H.; FOLEY, R. T. On the mechanism of pitting of aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.126, n.11, p.1855-1860, Nov.1979.
- 17 BRESLIN, C. B.; CARROLL, W. M. The electrochemical behaviour of aluminium activated by gallium in aqueous electrolytes. **Corrosion Science**, New York, v.33, n.11, p.1735-1746, 1992.
- 18 UHLIG, H. H. Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys. **NACE**, Houston, p.110, 1976.

- 19 CARROLL, W. M.; BRESLIN, C. B. Activation of aluminium in halide solutions containing 'activator ions'. **Corrosion Science**, New York, v.33, n.7, p.1161-1177, 1992.
- 20 WOOD, G. C. et al. The mechanism of pitting of aluminum and its alloys. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.526-547, 1974.
- 21 BROWN, G. M. et al. Further evidence for the presence of residual flaws in a thin oxide layer covering high purity aluminium. **Corrosion Science**, New York, v.34, n.12, p.2099-2104, 1993.
- 22 URQUIDI-MACDONALD, M.; MACDONALD, D. D. Proc. Int. Conf. Localized Corrosion, Orlando 1977, **NACE**, Houston.
- 23 SATO, N. Anodic breakdown of passive films on metals. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.129, n.2, p.255-260, Feb.1982.
- 24 SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, New York, v.31, p.1-21, 1990
- 25 KNÖRNSCHILD, G.; KAESCHE, H. The pitting of homogeneous binary aluminum alloys in halide solutions: pitting potential, morphology, and rate of anodic and cathodic partial reactions. In: International Symposium on Pits and Pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials. 191st Meeting of the Electrochemical Society, Montreal, Quebec, May 4-7, 1997.
- 26 KAESCHE, H. **The corrosion of light metals**. New York, 2^a ed., 1979.
- 27 BECK, T. R.; ALKIRE, R. C. Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.126, n.10, p.1662-1666, Oct.1979.

- 28 HOAR, T. P. Bright pitting. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.112-115, 1974.
- 29 ISAACS, H. S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting. **Corrosion Science**, New York, v.29, n.2/3, p.313-323, 1989.
- 30 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Aluminum-Properties and Physical Metallurgy**, Metals Park, Ohio, p.293-299.
- 31 ALWITT, R. S. et al. Electrochemical tunnel etching of aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v.131, n.1, p.13-17, Jan.1984.
- 32 JACKSON, N. F. The tunnel etching of aluminium. **Electrocomponent Science and Technology**, Great Britain, v.2, p.33-44, 1975.
- 33 NEWMAN, R. C. Local chemistry considerations in the tunnelling corrosion of aluminium. **Corrosion Science**, New York, v.37, n.3, p.527-533, 1995.
- 34 BAUMGÄRTNER, M.; KAESCHE, H. Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics. **Corrosion Science**, New York, v.31, p.231-236, 1990.
- 35 KNÖRNSCHILD, G.; KAESCHE, H. **Extend Abstract**. The Electrochemical Society Fall Meeting, Toronto, v.92-2, p.166, 1992.
- 36 HARB, J. N.; ALKIRE, R. C. The effect of fluid flow on growth of single corrosion pits. **Corrosion Science**, New York, v.29, n.1, p.31-43, 1989.
- 37 DE MICHELI, S. M. The electrochemical study of pitting corrosion of aluminium in chloride solutions. **Corrosion Science**, New York, v.18, n.7, p.605-616, 1978.
- 38 MÜLLER, I. L. **Efecto de los aleatantes sobre el potencial de picado de aluminio**. Tese de Doutorado em Ciências-

Faculdade de Engenharia, Universidade Nacional de Rosario.
Buenos Aires, 1974. 110p.

- 39 MÜLLER, I. L. Pitting potentials of high purity binary aluminum alloys - Part I Al-Cu Alloys. **Corrosion Science**, New York, v.17, n.3, p.179-193, 1977.
- 40 MÜLLER, I. L. Pitting potentials of high purity binary aluminum alloys - Part II Al-Mg and Al-Zn Alloys. **Corrosion Science**, New York, v.17, n.12, p.995-1007, 1977.
- 41 BECK, T. R. Salt film formation during corrosion of aluminum. **Electrochimica Acta**, v.29, n.4, p.485-491, 1984.
- 42 BESSONE, J. B.; MUÑOZ, A. G. Estudio del proceso de picado del aluminio en solución aprotica conteniendo iones Cl^- . Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE'98, E-23, p.351-352, Viña del Mar, Chile, 1998.