

ASPECTOS MORFOLÓGICOS DA CORROSÃO DO ALUMÍNIO COMERCIALMENTE PURO EM SOLUÇÕES DE CLORETOS¹

*Marinalda Claudete Pereira²
Eduardo Norberto Codaro³
Luís Rogerio de Oliveira Hein⁴*

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a forma e o tamanho dos pites em alumínio comercialmente puro induzidos em meios de cloretos nas concentrações 0,0043 M, 0,043 M e 0,430 M de NaCl, naturalmente aeradas à temperatura ambiente, durante 720 horas de imersão. As características morfológicas e os tamanhos dos pites foram realizadas após o seccionamento vertical da superfície corroída e captura de imagens. O processamento digital de imagens foi executado mediante um software livre Wright Cell Imaging Facility Image J 2005. Os pites encontrados apresentam geometria predominantemente hemisférica. Para diferentes concentrações de cloretos os pites seguiram distribuições geométricas similares segundo esta ordem: irregulares < cônicos < transição B < transição A < hemisféricos. Os pites obtidos foram mais largos do que profundos sem mudança significativa de seus tamanhos com a variação na concentração de cloretos.

Palavras-chave: Corrosão; Alumínio; Morfologia; Liga.

CORROSION MORPHOLOGICAL ASPECTS OF COMMERCIALLY PURE ALUMINUM IN CHLORIDES SOLUTIONS

Abstract

The aim of this work has been to study shape and size of pits in commercially pure aluminum induced by means of chlorides in concentrations 0.0043 M, 0.043 M and 0.430 M of NaCl, naturally aerated at room temperature, during 720 hours of immersion. Morphological characteristics and pits size have been carried out after the vertical cut of corroded surface and images capture. The digital image processing has been performed using free software Wright Cell Imaging Facility Image J 2005. The pits found usually present predominantly hemispherical geometry. For different chlorides concentrations the pits followed similar geometric distributions according to this order: irregular < conical < transition B < transition A < hemispheric. The obtained pits are more wide than deep without significant change of their sizes with variation in chlorides concentration.

Key words: Corrosion; Aluminum; Morphology; Alloy.

¹ 11º Seminário de metais não ferrosos – 01 a 03 de setembro de 2009. São Paulo – SP.

² Doutoranda – Departamento de Física e Química - UNESP - Campus de Guaratinguetá.

³ Livre Docente – Departamento de Física e Química - UNESP - Campus de Guaratinguetá.

⁴ Livre Docente – Departamento de Materiais e Tecnologia - UNESP - Campus de Guaratinguetá.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão por pite em ligas de alumínio é um processo que envolve duas etapas principais: iniciação e crescimento dos pites. Muitos autores têm sugerido que a iniciação do pite é uma consequência da ruptura da camada passiva causada por flutuações aleatórias nas condições locais.^(1,2) É também conhecido que um período de indução pode transcorrer antes que a ruptura da camada passiva aconteça.⁽³⁾ A ruptura da camada passiva, seguida pela dissolução do metal, é o mecanismo mais conhecido de corrosão por pite. A corrosão por pite também pode ocorrer durante a dissolução ativa se certas regiões da liga são mais susceptíveis e se dissolvem mais rapidamente que o resto da superfície. Inclusões e defeitos superficiais são os locais mais comuns para ativar este último mecanismo para iniciação do pite.

Após a nucleação acontecer, o pite pode repassar imediatamente ou crescer e posteriormente repassar. Este processo é considerado como pite metaestável. Quando um pite metaestável é capaz de crescer indefinidamente então se torna estável.⁽⁴⁾ É aceito que pites estáveis crescem para tamanhos observáveis quando transcorre tempo suficiente. Alguns autores têm considerado a profundidade crítica na qual os pites iniciados crescerão estavelmente em torno de 100 μm .⁽⁵⁾

Outros fatores que estão associados com a susceptibilidade do alumínio à corrosão e outras formas de corrosão localizada é a natureza eletroquímica das fases intermetálicas.^(6,7) Assim, frequentemente o comportamento da corrosão está correlacionado com a diferença entre a matriz e os compostos intermetálicos presentes nas ligas.^(8,9) Na referência 7 é proposto que a presença de inclusões metálicas mais nobres que a matriz reduz à resistência à corrosão. Por agirem como cátodos, estas inclusões provocam um processo de dissolução anódica na vizinhança da matriz.^(10,11) A presença de precipitado Al_3Fe aumenta à suscetibilidade da liga à corrosão por pite. O aumento local no pH, o qual é produzido como uma consequência da redução do oxigênio, é indicado como uma possível causa da formação de pites em torno de compostos intermetálicos.^(12,13)

Nas ligas de alumínio da série 1XXX, as partículas microestruturais das fases Al_6Fe , Al_3Fe e $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ são catódicas para a solução sólida de alumínio. O número, ou o tamanho de tais locais de corrosão é proporcional à fração de área dessas partículas.⁽¹⁴⁾

A suscetibilidade de uma liga ou metal à corrosão por pite pode ser avaliada por diferentes critérios⁽¹⁵⁾ sendo o número e tamanho aparente dos pites um deles. A densidade e a área média dos pites estão relacionadas com a heterogeneidade do material, mais precisamente com os defeitos superficiais (inclusões, fases precipitadas, buracos etc.). Apesar dessa relação não estar bem definida é importante destacar que nem todo defeito nucleia pite, mas quanto maior o número de cavidades maior o número de pites. Isto põe em evidência a natureza estocástica do processo de nucleação do pite. Em consequência, o número de amostras deve ser suficientemente grande para que os resultados possam ser considerados representativos.^(16,17) Como a contagem visual sistemática de pites resulta inviável, o método de análise e processamento digital de imagens tem sido uma técnica alternativa, a qual já foi empregada com sucesso no estudo de corrosão por pites em ligas de alumínio, ligas de titânio e aços inoxidáveis.^(18,19)

O objetivo deste trabalho foi estudar a forma e o tamanho dos pites em alumínio comercialmente puro induzidos em meios de diferentes concentrações de cloretos à temperatura ambiente, durante 720 horas de imersão. Os pites foram

caracterizados morfológicamente e sua cinética de crescimento avaliada com o emprego da técnica de processamento e análise digital de imagens.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O alumínio comercialmente puro 1050 foi doado pela empresa Novelis do Brasil LTDA, situada no município de Pindamonhangaba – SP: maior centro de reciclagem e laminação de alumínio do Hemisfério Sul. Essa liga foi fornecida na forma de lâminas e com as seguintes características: espessura 12,7 mm; largura 220 mm e comprimento 1.200 mm; na condição de têmpera F, homogeneização no ciclo E, com acabamento comum. Na Tabela 1 encontram-se as composições química nominal e experimental para a liga 1050, determinada por espectrometria de emissão atômica, empregando-se um equipamento do tipo Perkin-Elmer Aanalyst 300. Os resultados obtidos atendem aos valores padrões da NBR-6834/06.⁽²⁰⁾

Tabela 1. Composição química da liga de alumínio comercialmente puro (% m/m)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Al (min)
Nominal (max)	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	99,50
Experimental	0,096	0,356	0,009	0,002	0,001	0,003	0,008	0,006	99,52

Os corpos de prova (c-d-p) de 10x20x20 mm foram obtidos por seccionamento aleatório das lâminas. Os cdp foram desbastados com lixadeira mecânica sob fluxo constante de água, numa seqüência de lixas de carbetto de silício de granulação que vai de 220 até 1.200 com o intuito de se obter uma superfície plana livre de riscos a olho nu. Os c-d-p foram polidos eletroliticamente com o propósito de se obter uma superfície espelhada de geometria definida e eletroquimicamente reproduzível. Depois de testar inúmeras combinações de eletrólitos, voltagens e tempos de eletropolimento, as composições e condições especificadas no Grupo I, Classe I, da norma ASTM E 1558-93⁽²¹⁾ foram as mais adequadas para nossos propósitos. O eletropolimento foi realizado num eletrômetro Electromet 4 Polisher/etcher da BUEHLER.

Os ensaios de imersão foram conduzidos à temperatura de $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em soluções de NaCl 0,0043 M, 0,043 M e 0,43 M aerada naturalmente, segundo a norma ASTM G31-72.⁽²²⁾ Uma célula de vidro de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 44 cm de altura foi fixada na superfície espelhada da liga que permaneceu livre para imersão em solução de NaCl. Após 720 horas de imersão a superfície corroída foi cuidadosamente enxaguada em água destilada e seca em um fluxo de ar frio.

Exames superficiais foram conduzidos antes e após ensaios de corrosão através da análise de imagens por microscopia óptica. As imagens foram obtidas empregando-se um microscópio metalúrgico invertido, Nikon Epiphot 200, acoplado a uma câmera do tipo Pixeira Professional. O processamento das imagens foi executado através do software livre *Wright Cell Imaging Facility (WCIF) Image J 2005*. Parâmetros quantitativos tais como área média, densidade e fração de área dos defeitos foram sistematicamente avaliadas. As análises dimensionais dos pites como: largura e profundidade foram realizadas após o seccionamento vertical da amostra corroída em uma cortadeira de precisão modelo, BUEHLER IsoMet 1000, aplicando o método desenvolvido por Codaro et al.⁽¹⁸⁾ Para assegurar a baixa

deformação da região da seção transversal, a superfície corroída foi protegida com resina epóxi antes do corte e do embutimento da amostra com resina fenólica, para posterior polimento mecânico. Os perfis transversais foram lixados numa seqüência de 400 mesh até 1.200 mesh e posteriormente polidos mecanicamente com pasta de diamante de 3 μm e acabamento final com alumina de 1 μm . As imagens, tanto da superfície quanto dos perfis, foram obtidas usando aumento de 200X. Um número representativo de imagens (640x480x8) bit sob iluminação de xenônio foi obtido para cada amostra, ASTM 1382.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros obtidos para alguns cdp após o eletropolimento. A pouca variação da densidade, área média e da fração de área defeituosa revelam uma boa homogeneidade na liga “como recebida” e a obtenção de uma superfície eletroquimicamente reproduzível para a realização dos ensaios de corrosão sob condições estática de imersão.

Tabela 2. Parâmetros obtidos, para alguns cdp, após o eletropolimento da liga Al 1050

Parâmetros	Cdp 13p	Cdp 14p	Cdp 15p	Cdp 16p	Cdp 17p	Cdp 18p	Cdp 25p
Densidade de defeitos (1/mm ²)	2.340	2.620	2.470	2.230	2.310	2.440	2.070
Fração de área defeituosa (%)	1,70	1,98	1,84	1,62	1,70	1,82	1,51
Área média dos defeitos (μm^2)	7,26	7,55	7,48	7,26	7,33	7,47	7,31
Desvio padrão	5,63	6,60	7,93	5,42	9,35	6,49	5,27

Para a liga de alumínio usada neste estudo, a densidade média de partículas constituintes e de pequenos defeitos superficiais foi cerca de 2000 unidades para uma área de 1mm². O tamanho mediano ficou em torno de 7,23 μm^2 . Alguns destes constituintes podem ser observados na liga eletropolida (Figura 1 a). Após imersão em NaCl 0,0043 M durante 24 horas, embora o tempo seja relativamente curto, verifica-se a existência de um ataque localizado em vários pontos da superfície da liga. O ataque acontece nas zonas adjacentes das partículas intermetálicas (Figura 1 b).

Nesta liga as fases FeAl₃, FeAl₆, Fe₃Si₂Al₁₂ são partículas predominantemente catódicas em relação à solução sólida de alumínio.^(14,23) O FeAl₃ é um dos exemplos de partículas ricas em ferro que induzem a corrosão em ligas de alumínio.⁽²⁴⁾ Normalmente, a corrosão se inicia nestas partículas e progride mais rapidamente na matriz, imediatamente vizinha às partículas, como se observa na Figura 1 (c). Os pites que são produzidos deste modo são denominados pites alcalinos e se formam abaixo do potencial de nucleação e repassivação.⁽²⁵⁾

Na Figura 1 (d) observa-se a sobreposição de pites, extrapolando a zona de crescimento do pite adjacente. Nota-se que os pites apresentam uma geometria hemisférica.

Na Figura 1 (e) nota-se a presença de um pite e um filme fraturado sobre a superfície metálica. Na Figura 1 (f), um pite se encontra coberto com produto de corrosão.

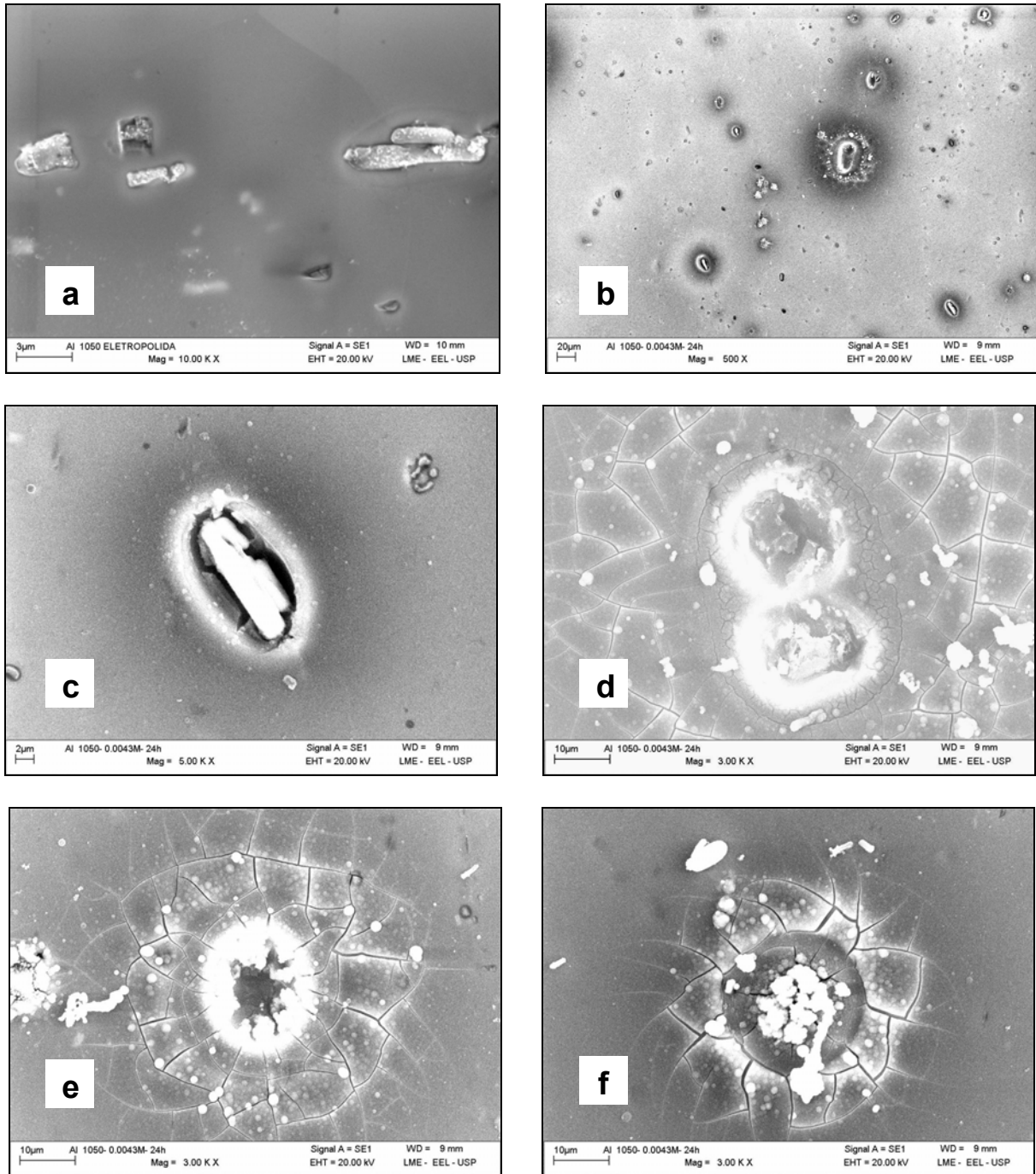


Figura 1. Micrografia de MEV: a) Liga de alumínio eletropolida antes da imersão. b) Liga de alumínio após 24 h de imersão em NaCl 0,0043M. c) Comportamento catódico da partícula intermetálica. d) Sobreposição de pites. e) e f) Pites típicos formados sobre a superfície e formação de um filme.

Exames por microscopia óptica da seção transversal (Figura 2 a), antes do ensaio de imersão, mostraram pequenas cavidades com diferentes formas e tamanhos. Estas cavidades podem ter sido resultantes dos processos de fabricação e de conformação e algumas provocadas, provavelmente, durante os polimentos mecânico e eletrolítico ao preparar a superfície de estudo. É importante ressaltar que a largura no perfil da cavidade será igual à largura na sua boca somente para formas geométricas: cilíndricas, hemisféricas e cônicas. Deste modo, a análise da superfície sugere que: (a) a geometria das cavidades não está bem definida; (b)

cavidades são tão largas quanto profundas. As cavidades encontradas no alumínio comercialmente puro apresentaram os seguintes valores medianos: profundidade $5,22 \mu\text{m}$, largura de $8,22 \mu\text{m}$ e área de $7,23 \mu\text{m}^2$. Neste trabalho assumimos que os pites são cavidades nas quais os parâmetros estatísticos são maiores do que os valores encontrados na liga antes da imersão.

Na Figura 2 (b) observa-se a seção transversal da liga após um período de 720 horas de imersão em NaCl 0,43 M. Os pites formados foram caracterizados morfologicamente e suas dimensões obtidas pelo método de processamento digital de imagens,⁽¹⁸⁾ para as diferentes concentrações de cloretos.

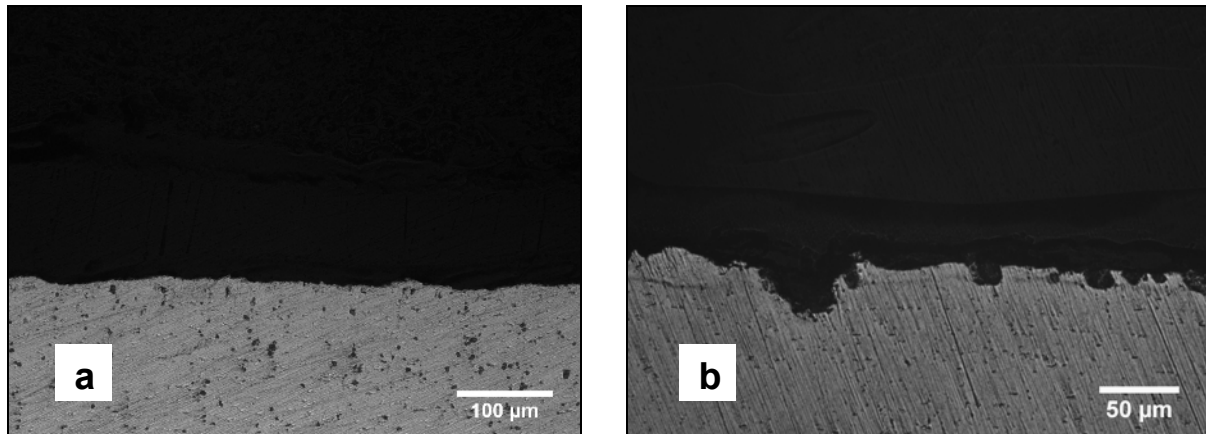


Figura 2. a) Seção transversal da liga eletropolida. b) Seção transversal da liga corroída.

Abaixo são apresentados os diagramas de largura/profundidade *versus* retangularidade obtidos para alguns c-d-p nas três condições de meios de cloretos. As Figuras 3 (a – b) mostram as classes morfológicas dos pites encontrados para a liga de alumínio, com predominância de pites hemisféricos e de transição A para todos os meios. Pites irregulares e cônicos surgiram principalmente na solução de menor concentração. Nas regiões de transição A e B os pites possuem características intermediárias entre cônicas e hemisféricas e entre hemisféricas e cilíndricas, respectivamente.

Comparando-se os diagramas podemos notar que a dispersão dos pites tende a diminuir com o aumento da concentração de cloretos. Observa-se, região abaixo da linha horizontal igual a um, que os pites mais profundos se encontram em maior quantidade em meios mais concentrados.

Após análises dos dados obtidos (Tabela 3), verifica-se que os pites seguem de um modo geral a seguinte ordem: hemisféricos > transição A > transição B > cônicos > irregulares. Não foram encontrados pites cilíndricos.

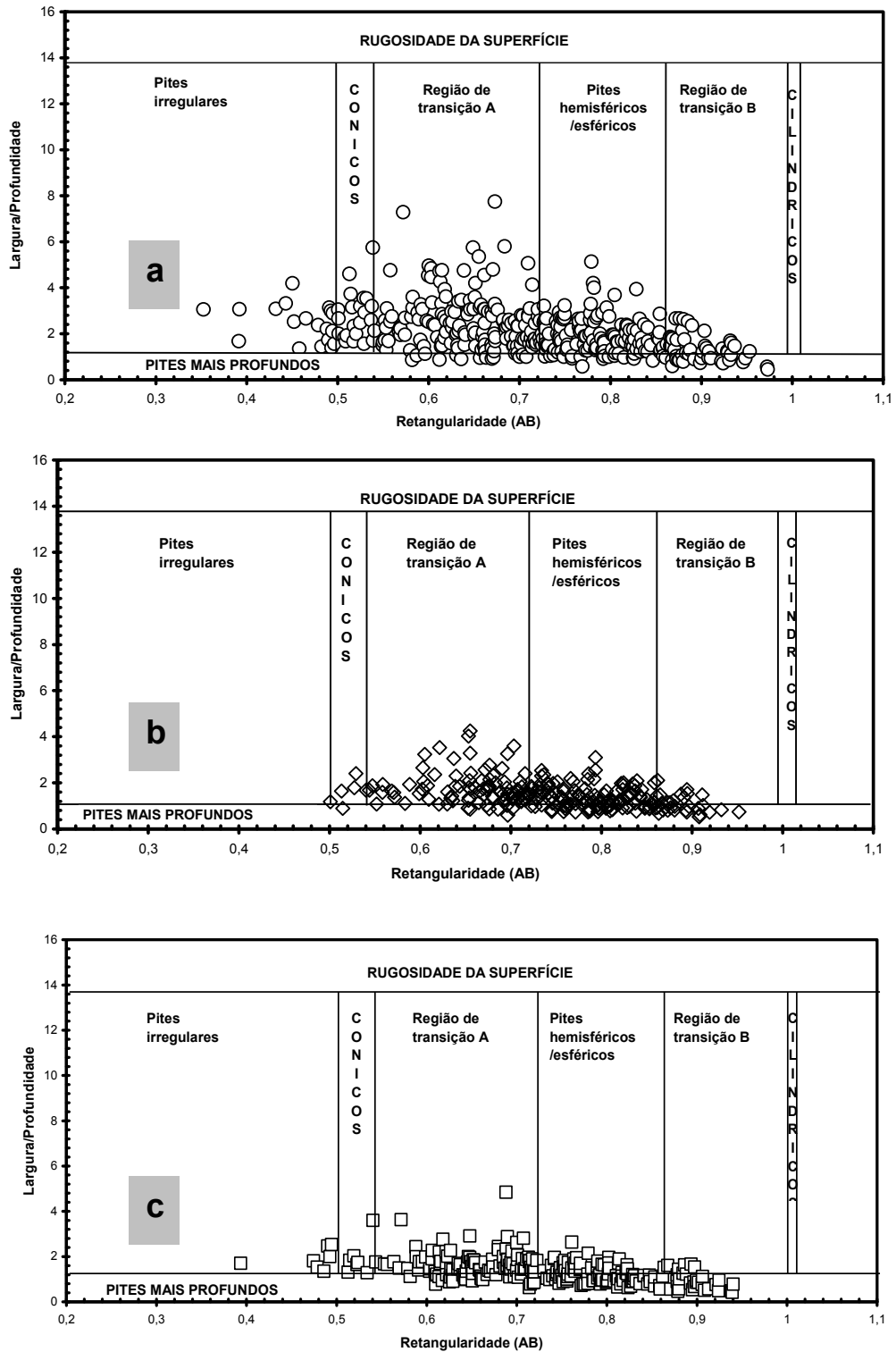


Figura 3. Diagrama de largura/profundidade vs. retangularidade para os pites em: NaCl 0,0043 M. b) NaCl 0,043 M. c) NaCl 0,430 M.

Tabela 3. Classificação e distribuição percentual dos pites em diferentes concentrações de cloretos

Mol L ⁻¹ NaCl	Total de pites	Irregulares	Cônicos	Transição A	Hemisféricos	Transição B	Cilíndricos
0,0043	408	5,4	4,9	39,5	36,3	13,9	0
0,043	250	0,4	2,4	34,4	50,0	12,8	0
0,43	266	3,4	2,3	42,0	39,1	13,2	0

Nas Figuras 4 (a-c) são apresentados os diagramas de profundidade *versus* retangularidade. O comportamento da profundidade dos pites em função das diferentes concentrações de cloretos pode ser avaliado conforme sua classificação morfológica. Nota-se que o número de pites mais profundos tende a aumentar com a concentração, apresentando característica predominantemente hemisférica. A quantidade de pites encontrada nas classes irregulares e cônicos não foi tão expressiva independentemente da concentração estudada. Foram encontrados pites com profundidade mínima igual a 5,22 μm e a máxima ficando em torno de 28 μm .

Após o processamento estatístico dos dados, Tabela 4, verifica-se uma variação na profundidade dos pites com o aumento da concentração de cloretos, ocorrendo principalmente nas classes dos pites de transição A, hemisféricos e de transição B. Foram encontrados aumentos nas profundidades em torno de 0,33 μm , 2,54 μm e 3,08 μm , respectivamente, correspondendo às variações percentuais de 3,5%; 26,2% e de 27,8%, quando a concentração de cloreto foi aumentada em cem vezes.

Para as diferentes concentrações de cloretos, os pites são mais largos do que profundos. Observa-se que os pites encontrados na solução mais diluída de cloreto de sódio são mais largos. Entretanto, quando a concentração passa de 0,043 M para 0,43 M, a largura aumenta com a concentração de cloretos.

Tabela 4 . Dimensões medianas segundo classificação morfológica dos pites

Mol L ⁻¹ NaCl	Dimensões (μm)	Irregulares	Cônicos	Transição A	Hemisféricos	Transição B	Cilíndricos
0,0043	Largura	21,27	21,08	20,89	16,04	13,43	0
	Profundidade	9,89	7,84	9,33	9,70	11,08	0
0,043	Largura	10,51	11,01	14,16	12,59	11,19	0
	Profundidade	8,74	7,17	8,45	9,89	10,66	0
0,43	Largura	13,29	12,33	14,51	12,94	10,84	0
	Profundidade	6,47	7,69	9,66	12,24	14,16	0

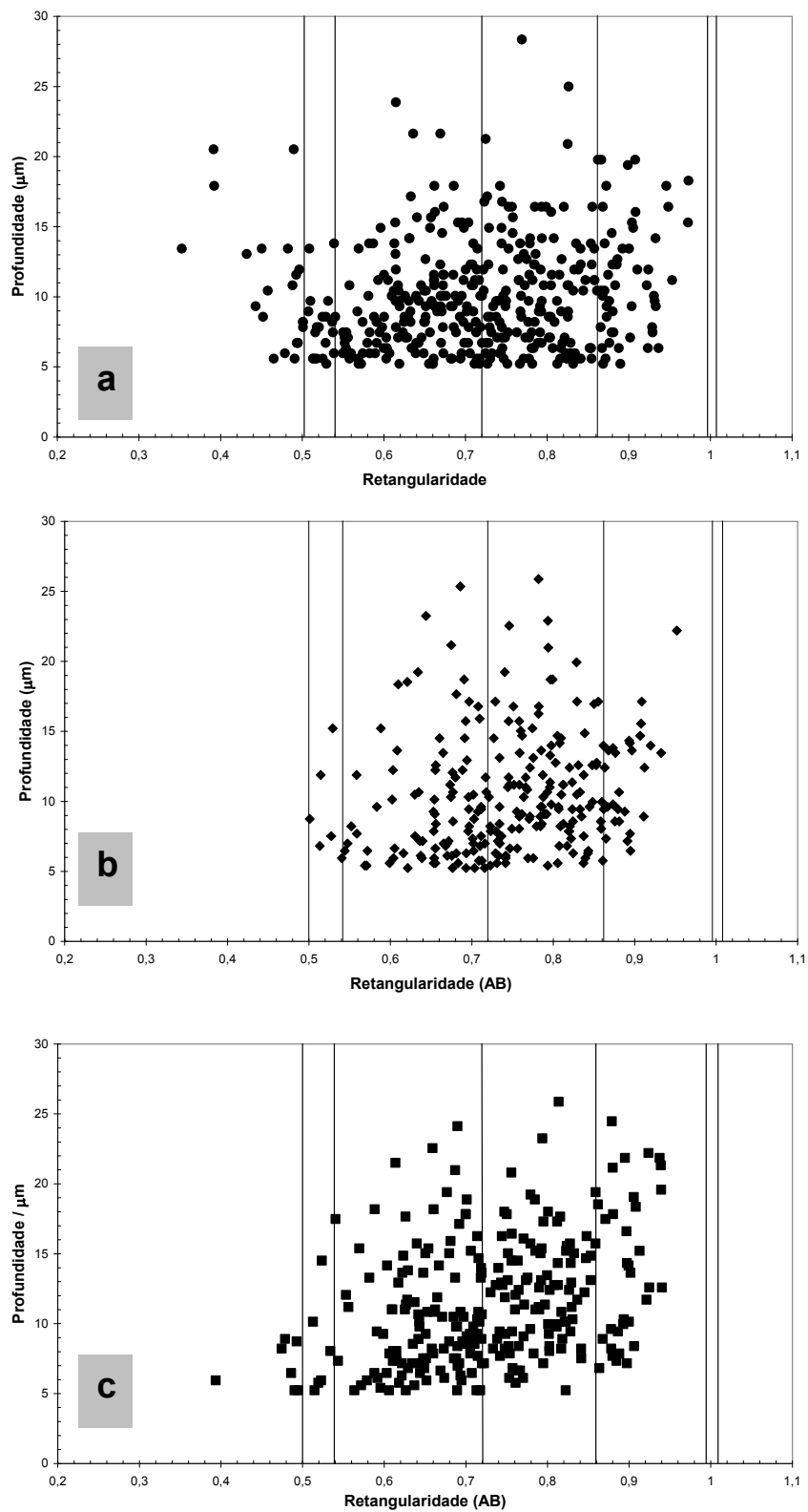


Figura 4. Diagrama de profundidade vs. retangularidade para os pites em: NaCl 0,0043 M. b) NaCl 0,043 M. c) NaCl 0,430 M.

4 CONCLUSÃO

Os pites encontrados apresentam geometria predominantemente hemisférica. Para diferentes concentrações de cloretos os pites seguiram distribuições geométricas similares segundo esta ordem: irregulares < cônicos < transição B < transição A < hemisféricos. Os pites obtidos foram mais largos do que profundos sem mudança significativa de seus tamanhos com a variação na concentração de cloretos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Novelis do Brasil LTDA pela doação da liga de alumínio comercialmente puro e à FEG-UNESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals. J. Electrochem. Soc., v. 145, nº6, jun. 1998.
- 2 SHIBATA, T.; TAKEYAMA, T. Pitting corrosion as a stochastic process. Nature 260 (1976) 315.
- 3 HUNKELER, F.; BOHNI H. Significance of pit induction times. Corrosion 40 (1984) 534.
- 4 BURSTEIN, G. T.; LIU C.; SOUTO R. M.; VINES S.P. Origins of pitting corrosion. Corros. Eng. Sci. Tech. 39 (2004) 25.
- 5 TSUKAUE, Y.; NAKAO, G.; TAKIMOTO, Y.; YOSHIDA, K. Initiation behavior of pitting in stainless steels by accumulation of triiodide ions in water droplets. Corrosion 50 (1994) 755.
- 6 BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J.; MARCOS, M.; PÉREZ J.; RODRÍGUEZ, M. A.; The influence of the surface distribution of Al₆(MnFe) intermetallic on the electrochemical response of AA5083 aluminum alloy in NaCl solutions. Mater. Sci. Forum 289-292 (1998) 567.
- 7 NISANCIOGLU, K. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron. J. Electrochem. Soc. 137 (1) (1990) 69.
- 8 HARLOW, D. G; WANG, M. Z; WEI, R. P. Statistical analysis of constituent particles in 7075-T6 aluminum alloy. Metallurgical and Materials Transactions A., v. 37 A, nov. 2006.
- 9 SERI, O; MASUKO, N. Anodic dissolution of intermetallic compounds in Al-Fe alloys. Journal of Japan Institute of Light Metals., v. 32 (6), june 1982. 303
- 10 KOROLEVA, E.V.; THOMPSON, G. E.; HOLLRIGL, G.; BLOECK, M. Surface morphological changes of aluminum alloy in alkaline solution: effect of second phase material. Corros. Sci. 41 (8) (1999) 1475.
- 11 SMIALOWSKA, Z. S. Pitting corrosion of aluminum. Corrosion Science, Oxford, v.41, p.1743-1767.1999.
- 12 SHREIR, L. L. Corrosion: metal / environment reactions. Newnes-Butterworths: London, v. 1. , 2ª ed., 1976.
- 13 WEI, R. P; LIAO C. M; GAO, M. A transmission, electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 29A, april 1998 – 1153.
- 14 MEARS, R. B.; BROWN, R. H. Causes of corrosion currents, Ind. Eng. Chem., Vol 33, 1941, p.1001.
- 15 STANDARD GUIDE FOR EXAMINATION AND EVALUATION OF PITTING CORROSION, ASTM G46-94, 1999, p. 169-175.

- 16 GUILLAUMIN, C., GUERIAU, J. Quantitative measurement and shape characterization of pits with an image analyzer, Proceedings of the International Metallography Conference – MC95, ASM, Colmar, France, p. 59-64. 1995.
- 17 CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z.; HOROVISTIZ, A. L.; RIBEIRO, L. M. F.; RIBEIRO, R. B.; HEIN, L. R. O. An image analysis study of pit formation on Ti-6Al-4V. *Materials Science & Engineering*, A341. p.202-210. 2003.
- 18 CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z.; HOROVISTIZ, A.L; RIBEIRO, L.M.F.; RIBEIRO, R.B.; HEIN, L.R.O. An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation. *Materials Science & Engineering*, A334, p.298-306. 2002.
- 19 PEREIRA, M. C; MATOS, G. M.; CODARO, E. N.; HEIN, L. R. O. Corrosão por pites em alumínio comercialmente puro: características morfológicas e estudo cinético. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2008, Pernambuco – PE. Anais...Pernambuco: CBECiMat, 2008, 1CD.
- 20 ALUMÍNIO e suas ligas – classificação da composição química, - *NBR 6834*, Brasil, 2006.
- 21 STANDARD guide for electrolytic polishing of metallographic specimens, ASTM E1558-93, p. 917.
- 22 STANDARD practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, ASTM G31-72, 1995, p. 95.
- 23 HATCH, J.E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984. 424p.
- 24 METAL HANDBOOK. Corrosion, ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, 9th ed. v. 13, 1987.
- 25 ABALLE, A.; BETHENCOURT M.; BOTANA, F.J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3,5 % NaCl solution. *Corrosion Science* 43 (2001) 1657-1674.