

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA LIGA Al 1050 APÓS A IMERSÃO EM NaCl 0,0043 mol/L, MEDIANTE PROCESSAMENTO DIGITAL E ANÁLISES DE IMAGENS¹

Eduardo Norberto Codaro²
Marinalda Claudete Pereira³
Heloisa Andréa Acciari⁴
Renan Sadao Kuroda Rodrigues⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a microestrutura e a morfologia da superfície da liga de alumínio 1050 antes e após os ensaios de corrosão por imersão estática em solução de NaCl 0,0043 mol/L pH 6,0, aerada naturalmente à temperatura ambiente. As amostras foram examinadas por MO, MEV e EDS e analisadas mediante um método computacional de captura, processamento digital e análise de imagens. Os exames das superfícies indicaram um ataque localizado na matriz adjacente às partículas catódicas Al:Fe:Si e Al:Fe. Mediante análise da variação temporal dos parâmetros obtidos concluiu-se que a área dos pites não muda significativamente enquanto a densidade e a fração de área corroída aumentam com o tempo. A velocidade de corrosão, em termos de propagação superficial, diminui com o tempo de imersão. Quanto às características morfológicas, os pites não puderam ser representados por uma única geometria, senão pela distribuição morfológica seguinte: hemisférico > transição A > transição B > irregular ~cônico, sem evidências dos pites cilíndricos. Os pites mais profundos foram encontrados especialmente na classe de transição B. A velocidade de crescimento em profundidade (P) ou em largura (L) dos pites foi melhor representada mediante a lei cinética: P ou $L = kt^m$, sendo k e m valores empíricos que dependem de uma complexa combinação de diferentes fatores.

Palavras-chave: Alumínio; Corrosão por pite; Morfologia.

MICROSTRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ALLOY Al 1050 AFTER IMMERSION IN 0.0043 mol/L NaCl, THROUGH DIGITAL PROCESSING AND IMAGES ANALYSIS

Abstract

The objective of this study has been to characterize microstructure and surface morphology of aluminum alloy 1050 before and after corrosion tests by static immersion in 0.0043 mol/L NaCl solution pH 6.0, naturally aerated at room temperature. Samples have been examined by Optical Micrography, SEM and EDS and analyzed by a computational capture method, digital processing and image analysis. The surface tests have indicated a localized attack on the matrix adjacent to the cathode particles Al: Fe: Si and Al: Fe. By temporal variation analysis of the obtained parameters it has been concluded that the pits area does not change significantly as density and corroded area fraction increase with time. Corrosion rate, in terms of surface propagation, decreases with immersion time. As for morphological characteristics, pits could not be represented by a single geometry, but by the following morphologic distribution: hemispheric > transition A > transition B > irregular ~conical, with no evidence of cylindrical pits. The deepest pits have been found particularly in the transition B class. The growth rate in depth (P) or width (L) of pits has been better represented by the kinetics law: P or $L = kt^m$, being k and m empirical values that depend on a complex combination of different factors.

Key words: Aluminum; Pitting corrosion; Morphology.

¹ Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP.

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

³ Pós-doutoranda - Divisão de Ciências Fundamentais - ITA.

⁴ Profª Drª – Departamento de Física e Química – UNESP - Campus de Guaratinguetá.

⁵ Discente – Departamento de Física e Química - UNESP - Campus de Guaratinguetá.

1 INTRODUÇÃO

A resistência à corrosão de todas as ligas da série 1xxx é bastante elevada, mas sob muitas condições diminui lentamente com o aumento das impurezas. O ferro, o silício e o cobre são elementos presentes em maiores porcentagens. O cobre e parte do silício estão em solução sólida. O ferro e parte do silício formam partículas de segunda fase, tais como: Al_6Fe , Al_3Fe , $Al_{12}Fe_3Si_2$.^(1,2) As fases ricas em ferro são locais que catalisam as reações catódicas. Além disso, o ferro é um elemento nobre e, possivelmente, sua presença na solução sólida pode afetar a cinética de dissolução anódica.⁽³⁾ Por atuarem como cátodos, estas partículas provocam um processo de dissolução anódica na matriz circunvizinha.^(4,5) Os pites resultantes desse acoplamento galvânico aparecem como um anel de ataque em torno dessa partícula mais ou menos intacta ou colônia de partículas.⁽⁶⁾ Leclère e Newman⁽⁷⁾ deram outra interpretação baseada nos gradientes de pH local, consistente com o conceito da corrosão associada à reação de redução de oxigênio nas partículas intermetálicas. O aumento local no pH o qual é produzido como uma consequência da redução do oxigênio é indicado como uma possível causa na formação e propagação de pites em torno dos compostos intermetálicos.⁽⁸⁾ Segundo Nisancioglu⁽⁹⁾ é de consenso geral que partículas contendo ferro forneçam cátodos efetivos durante o ataque e assim aumentam a dissolução anódica do alumínio. Eles avaliaram o comportamento eletroquímico das fases intermetálicas como Al_3Fe , $Al_6(Mn,Fe)Si$ e $\alpha AlFeSi$ em solução de NaOH. Foi encontrado que próximo ao potencial de corrosão, a partícula Al_3Fe sofre uma dissolução seletiva do alumínio e a partícula Al_3Fe torna-se rica em ferro.

A suscetibilidade de um material metálico à corrosão por pite pode ser avaliada por diferentes critérios, 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 defeitos maior o número de pites. Isto põe em evidência a natureza estocástica do processo de nucleação do pite.

Para detecção da corrosão por pites, a inspeção visual e a perda de massa tornam-se técnicas pouco apropriadas devido a pequenas áreas e especialmente quando existem pites que crescem, preferencialmente, em profundidade. Por tal motivo, o método computacional de processamento e análise de imagens resulta uma alternativa mais precisa para avaliar a corrosão por pites, através da determinação do número, forma e tamanhos de pites e sua variação temporal.^(10,11)

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 chapas 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 a composição química nominal e a composição experimental para a liga Al 1050, determinada por espectrometria de emissão atômica, empregando-se um equipamento do tipo

Perkin-Elmer Analyst 300. Os resultados obtidos atendem aos valores padrões da NBR ISO 209:2010.⁽¹²⁾

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

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al (min)
Nominal (max)	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	99.50
Experimental	0.11	0.37	0.01	0.002	0.001	0.003	0.01	99.50

Os corpos-de-prova (c-d-p) apresentando dimensões de 20 mm x 20 mm x 10 mm foram obtidos por seccionamento das chapas. Os c-d-p foram desbastados com lixadeira mecânica sob fluxo constante de água, numa sequência de lixas de SiC de granulação que vai de 220 até 1.200 com o intuito de se obter uma superfície plana livre de riscos a olho nú. Foi empregado o polimento eletrolítico como método de preparação da liga para ensaios metalográficos, seguindo as recomendações da American Society For Testing and Materials, ASTM E1558-93.⁽¹³⁾ O equipamento empregado para realizar o eletropolimento foi um eletrômetro do tipo Electromet 4 Polisher/etcher da Buehler. O eletrólito empregado pertence ao grupo (I), o qual foi composto por ácido perclórico e álcool etílico. Os ensaios de imersão foram conduzidos à temperatura de $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em solução de NaCl 0,0043 mol/L, aerada naturalmente, segundo a norma ASTM G31-72.⁽¹⁴⁾ Após imersão a superfície corroída foi cuidadosamente enxaguada em água destilada e seca em um fluxo de ar frio. Foram realizadas a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise semiquantitativa por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) nos c-d-p antes e após imersão. A análise foi realizada em diferentes regiões da liga correspondentes à matriz e às partículas intermetálicas, através de um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo VP 1450. Exames superficiais também foram conduzidos antes e após ensaios de corrosão através da análise de imagens por microscopia ótica. 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.⁽¹⁰⁾ 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, segundo a norma ASTM 1382.⁽¹⁵⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural da Liga Antes do Ensaio de Corrosão

Nas superfícies da liga mostradas nas Figuras 1a e 1b, as partículas intermetálicas (fases brancas), ou aparecem isoladas, ou formando verdadeiros agrupamentos nos grãos da matriz. Este fato indica que a distribuição das partículas ocorre de forma aleatória. Alguns defeitos, em particular as cavidades, que aparecem como pontos pretos, foram provavelmente provocados pela remoção de algumas partículas mais

duas que a matriz da liga durante o lixamento ou pela dissolução de alguns componentes menos nobres que a matriz durante o eletropolimento. Os defeitos também poderiam ter sido originados durante as fases de fundição, resfriamento e de conformação da liga.

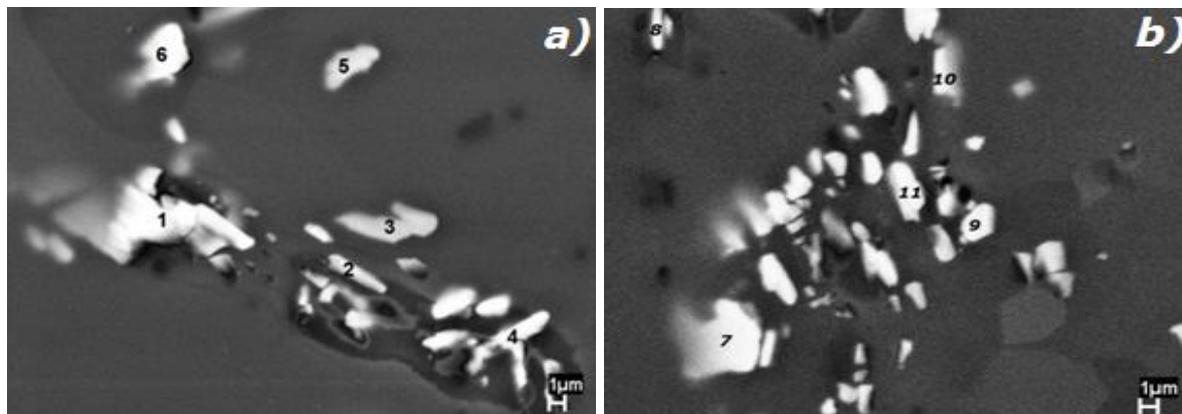


Figura 1. (a) e (b) MEV da liga eletropolida exibindo intermetálicos de diferentes geometrias.

As partículas intermetálicas identificadas na superfície da liga eletropolida foram estudadas e através de análises por espectroscopia (EDS) e os seus elementos foram identificados e quantificados. Elas são constituídas principalmente de Al, Fe e Si ou por Al e Fe (Tabela 2).

Tabela 2. Composição das partículas intermetálicas antes da corrosão

	Principais elementos % atômica (m/m)				Proporção elementar (m:m)		
	Al	Fe	Si	O	Al:Fe	Fe:Si	Al:Fe:Si
FIGURA 1a)							
Partícula 1	86,72	12,37	0,92	----	7:1	13:1	94:13:1
Partícula 2	96,51	1,01	----	2,48	96:1	----	----
Partícula 3	98,90	1,10	----	----	90:1	----	----
Partícula 4	96,55	0,95	----	2,5	102:1	----	----
Partícula 5	99,71	0,29	----	----	344:1	----	----
Partícula 6	99,22	0,78	----	----	127:1	----	----
FIGURA 2b)							
Partícula 7	87,01	12,22	0,77	----	7:1	16:1	113:16:1
Partícula 8	92,18	4,04	0,38	3,41	23:1	11:1	241:11:1
Partícula 9	92,05	3,93	0,44	3,58	23:1	9:1	209:9:1
Partícula 10	94,13	5,43	0,44	----	17:1	12:1	214:12:1
Partícula 11	91,09	8,35	0,56	----	11:1	15:1	163:15:1

Obs: --- não detectado

Estas partículas também têm sido identificadas por outros autores.^(1,4) O elemento oxigênio presente em algumas partículas pode ser devido à oxidação da superfície da liga pelo ar. Na literatura consta-se que o ferro e o silício são as principais impurezas encontradas na liga 1050, as quais, durante a fase de solidificação do alumínio resultam em compostos intermetálicos correspondentes aos $Al_{12}Fe_3Si$; $Al_9Fe_2Si_2$; Al_6Fe ou Al_3Fe .⁽¹⁾ Os compostos intermetálicos, tais como o Al_3Fe e o $Al_9Fe_2Si_2$ permanecem praticamente insolúveis durante o processamento termomecânico.⁽¹⁶⁾ Esses últimos são formados durante o processo de solidificação sendo o tamanho e a distribuição dos mesmos, influenciados pela velocidade de

solidificação do lingote, composição química, extensão da deformação do grão, etc. O tamanho desses compostos diminui com o aumento da velocidade de solidificação, com a diminuição dos conteúdos de ferro e silício e/ou silício e com o aumento da taxa de deformação. Os compostos intermetálicos insolúveis em ligas de alumínio tem apresentado dimensões que variam entre 1 μm e 30 μm .⁽¹⁷⁾

3.2 Caracterização Microestrutural da Liga Após Ensaio de Corrosão

Nas Figuras 2 a 5 encontram-se as micrografias obtidas por MEV após 6h de imersão em NaCl 0,0043 mol/L. Embora o período de exposição seja relativamente curto, pode-se observar a existência de um ataque localizado sobre vários pontos da liga e os pites exibindo diferentes formas e tamanhos. O ataque está localizado na matriz e em algumas regiões da matriz adjacente às partículas intermetálicas. Alguns pites se formaram circundando as partículas, enquanto que, outros tiveram suas dimensões aumentadas, devido ao fato de se unirem aos pites adjacentes (Figura 2). Além disso, é observado que a região de maior concentração de partículas (Figura 4) sofreu mais intensamente o processo de corrosão, provavelmente, por ser mais rica em partículas intermetálicas. Os pites são tão grandes e tão numerosos quanto às partículas que estão envolvidas nesse processo de corrosão. Observa-se que as partículas intermetálicas e os agrupamentos influenciam na geometria dos pites.

A Figura 3 mostra um aglomerado de partículas intermetálicas e revela as características cristalográficas dos pites. Estas últimas surgem como resultado de diferentes velocidades de dissolução para cada plano cristalográfico. É importante destacar que pites aparentemente arredondados podem apresentar uma estrutura fina cristalográfica, como mostrou a Figura 2.⁽¹⁸⁾ Análises de EDS indicaram que as partículas 1 são compostas pelos elementos Al, Fe e Si enquanto que as partículas 2 apresentam os elementos Al e Si. Além disso, estão presentes o oxigênio e o cloro nas partículas. A partícula 3 mostra a ausência de partícula intermetálica, estando presentes unicamente os elementos Al e o oxigênio. Como mencionado na literatura essas partículas intermetálicas, Al:Fe e Al:Fe:Si, exibem um comportamento catódico em relação à matriz.⁽¹⁻³⁾ Foi observado que a superfície da liga em estudo contém um grande número de partículas que atuam como sítios catódicos favoráveis às reações de redução do oxigênio. Rynders et al.⁽¹⁹⁾ observaram que pites circulares são formados em torno das partículas de Al_3Fe , as quais atuando como cátodos efetivos para a redução do oxigênio geraram um pH alto localmente dando início a corrosão por pite. Park, Paik e Alkire⁽⁸⁾ registraram que o pH próximo da Al_3Fe deve aumentar para valor tão alto quanto 11.

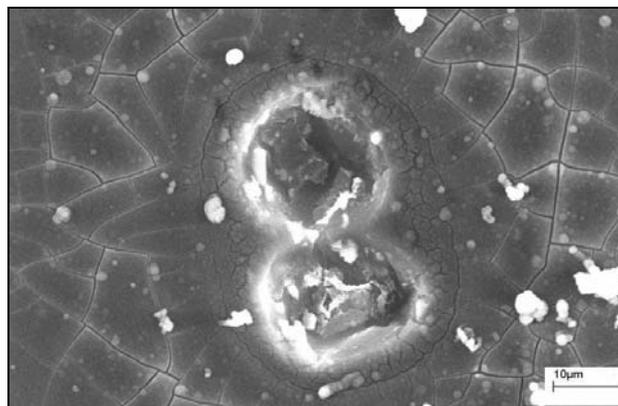


Figura 2. Pites sobrepostos.

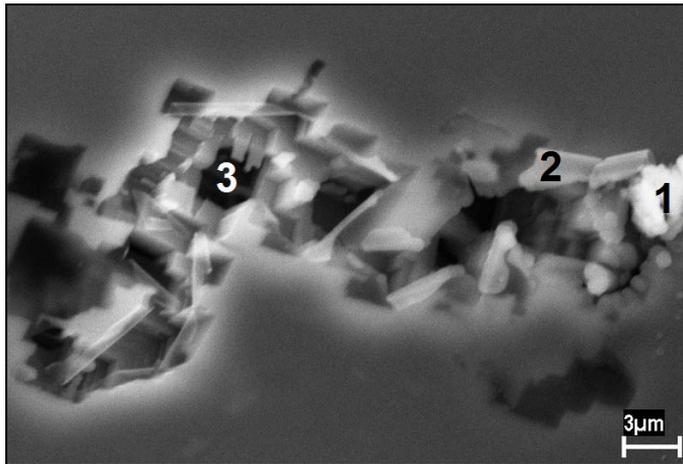


Figura 3. Pites cristalográficos.

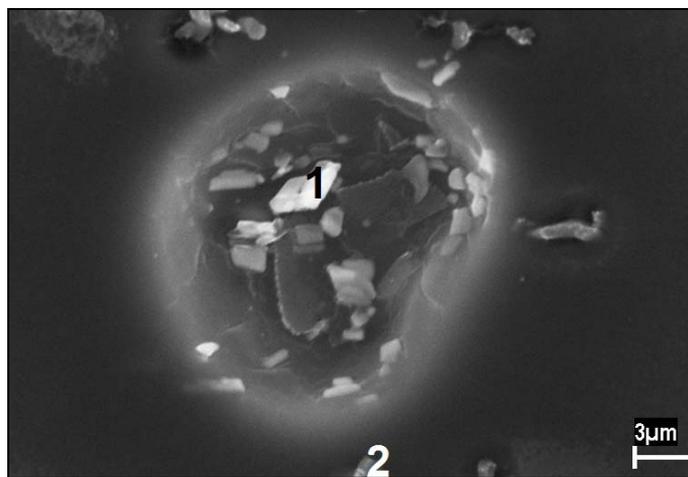


Figura 4. Pites circulares.

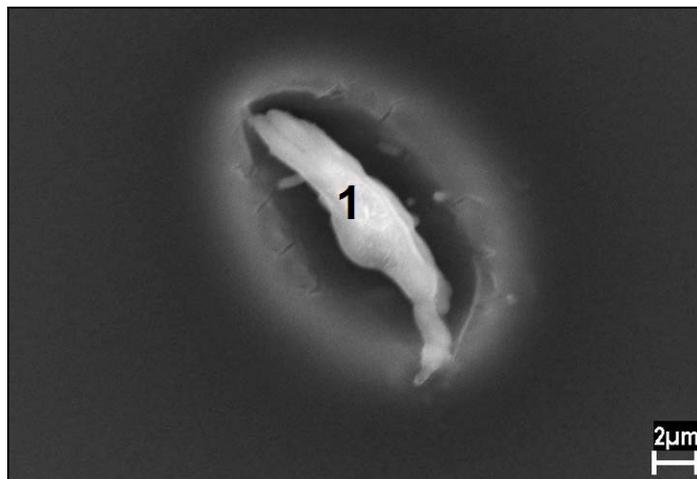


Figura 5. Pites alongados.

Na Figura 6, após 144h de imersão, a corrosão ocorre com maior intensidade. Quando o tempo de imersão aumenta, a área da superfície corroída também aumenta. O íon cloreto, encontrado em todas as partículas, promove a dissolução da camada de óxido e do alumínio formando cloretos e cloretos básicos deixando cavidades na superfície da liga. Nas partículas 2 e 4 não foram encontrados o elemento ferro, provavelmente, devido sua dissolução durante o processo de

corrosão. Dos resultados dos espectrogramas de EDS, as partículas intermetálicas são compostas pelos seguintes elementos: Al, Fe, Si, além dos elementos O, Na e Cl. Nas Figuras 7 e 8 as fraturas do filme podem ser o resultado de sua desidratação e as regiões claras mais densas são devido à deposição dos produtos de corrosão, podendo ser ou cloreto de alumínio $AlCl_3$ ou um dos oxicloretos de alumínio: $Al(OH)_2Cl$ e $Al(OH)Cl_2$. A presença desses oxicloretos de alumínio dentro dos pites artificiais tem sido encontrada através de ressonância magnética.⁽²⁰⁾ Nestas células oclusas o pH dos locais anódicos diminui, assim estimulando o ataque no ânodo. Foi verificado que a razão Fe:Si na liga Al 1050 diminuiu devido à redução do conteúdo de ferro na partícula. Vale ressaltar que a quantidade de oxigênio aumentou significativamente com o tempo. Tem sido relatado que a matriz próxima às regiões catódicas contém proporções consideráveis de oxigênio.⁽²¹⁾

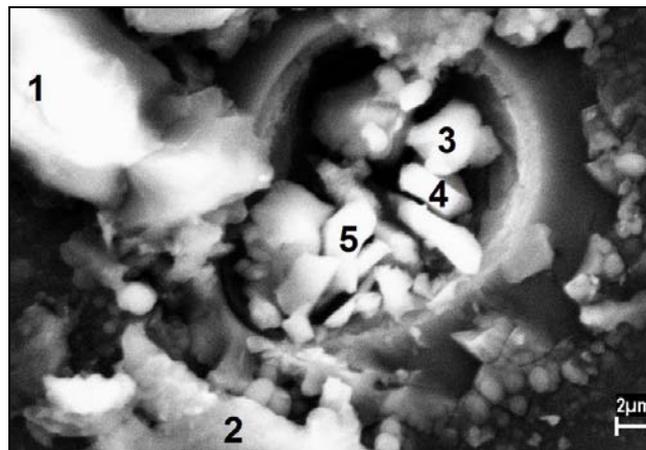


Figura 6. Pite em aglomerados de partículas.

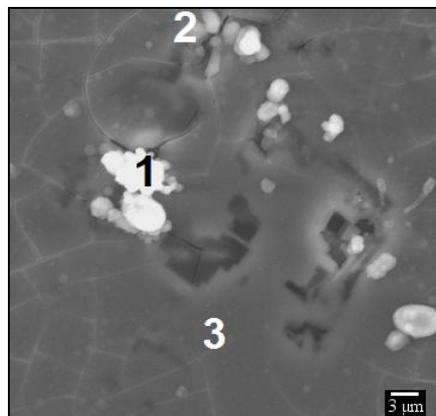


Figura 7. Filmes e produtos de corrosão.

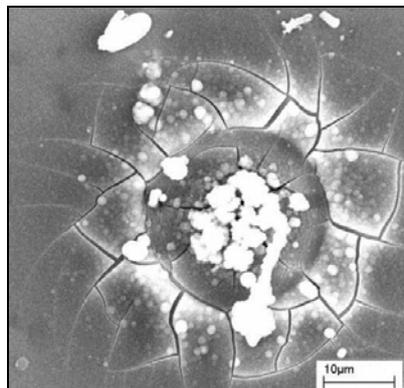


Figura 8. Célula oclusa.

3.3 Avaliação Cinética de Crescimento dos Pites e Classificação Morfológica

As análises nas superfícies dos corpos-de-prova foram realizadas antes e após imersão, através do emprego de microscopia ótica (MO) e processamento digital e análise de imagens, com captura de 60 imagens para cada espécime, com aumento de 200x. O programa WCIF ImageJ, foi usado para o estudo e avaliação temporal dos parâmetros que governam a cinética de crescimento dos pites.

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros obtidos relativos às partículas intermetálicas para alguns c-d-p após o eletropolimento. A área em estudo para cada c-d-p foi aproximadamente de 15,80 mm². A densidade foi determinada através da razão entre o número total de partículas ou de pites encontrado na superfície examinada pela área analisada da liga. A fração de área foi obtida pela razão entre o somatório de área das partículas ou dos pites presentes na superfície examinada e a área analisada da liga. A pouca variação da densidade, área média, área mediana e da fração de área das partículas, revela uma boa homogeneidade da liga “como recebida” e a obtenção de uma superfície eletroquimicamente reproduzível para a realização dos ensaios de corrosão.

As superfícies da liga antes e após diferentes tempos de imersão em soluções de NaCl 0,0043 mol/L, são mostradas nas Figuras 9 a 10. Na Figura 9 os pontos pretos correspondem às partículas intermetálicas que foram reveladas após o processo de eletropolimento e a presença de algumas cavidades. A Figura 10 exibe a evolução temporal dos pites que, aparentemente, apresenta uma geometria predominantemente hemisférica. Esse tipo de pite tem sido encontrado nos processos de corrosão envolvendo o alumínio e suas ligas em soluções contendo íons cloreto.⁽²²⁾ A morfologia dos pites sugere que a forma e a distribuição dos mesmos na superfície da liga estão relacionadas com a natureza eletroquímica das partículas intermetálicas. Como mencionado anteriormente, as principais partículas presentes na liga 1050 são catódicas em relação à matriz de alumínio e, então, durante o processo de corrosão a dissolução da matriz ocorre em torno dessas partículas resultando na formação dos pites circulares.

Os pites aumentam, tanto em número como em tamanho, à medida que aumenta o tempo de imersão. Para tempos superiores 7 dias, a liga apresentou um alto grau de deterioração, limitando a captura de suas imagens sem a devida remoção dos produtos, como observado também por Wood et al.⁽²³⁾

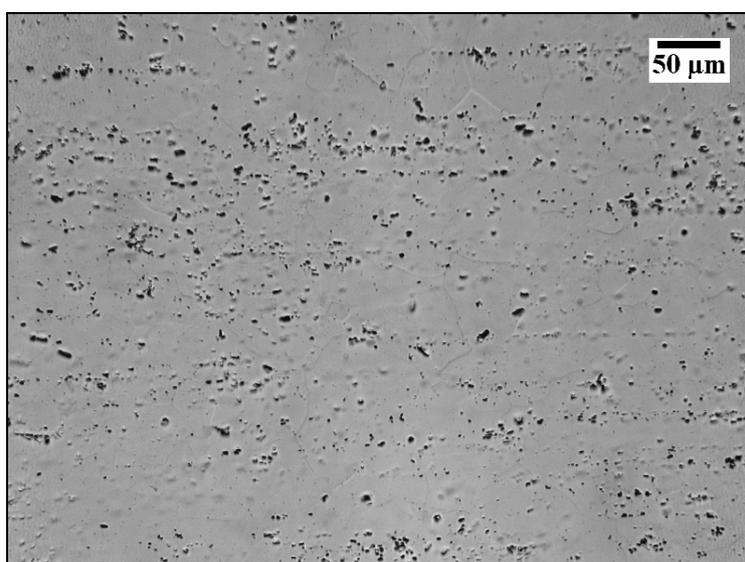


Figura 9. Liga eletropolida.

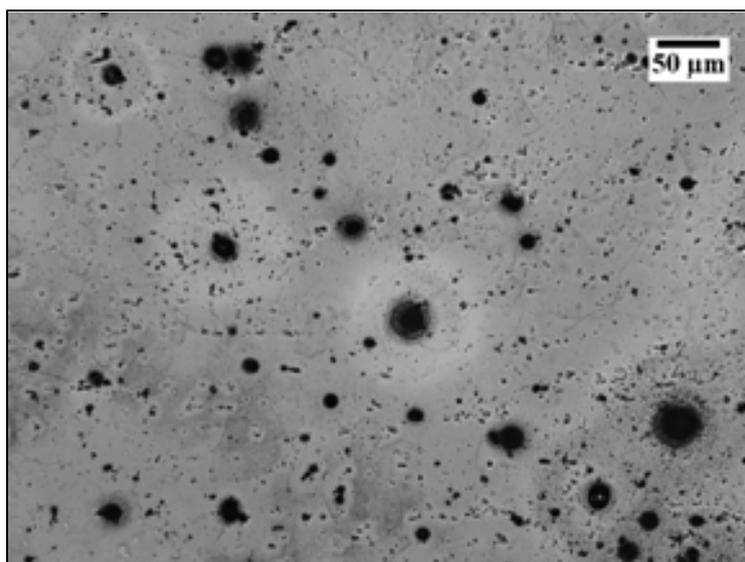


Figura 10. Liga após 144h de imersão.

Tabela 3. Caracterização de alguns c-d-p logo após o eletropolimento

Parâmetros estatísticos	Identificação da amostra						
	C-d-p (a)	C-d-p (b)	C-d-p (c)	C-d-p (d)	C-d-p (e)	C-d-p (f)	C-d-p (g)
Densidade das partículas (1/mm ²)	2340	1890	2470	2230	1900	2015	2070
Fração de área das partículas (%)	1,70	1,52	1,85	1,62	1,37	1,47	1,51
Área média das partículas (µm ²)	7,26 ±5,6	8,14 ±9,6	7,48 ±7,9	7,26 ±5,4	7,33 ±6,1	7,39 ±6,1	7,31 ±5,3
Área mediana das partículas (µm ²)	5,43	5,85	5,43	5,43	5,43	5,57	5,43

Na Tabela 4 encontram-se os valores médios dos parâmetros estatísticos relativos às partículas intermetálicas presentes na liga eletropolida antes da imersão e aos pites formados após imersão em NaCl 0,0043 mol/L, durante um período compreendido entre 6 h e 168 h. Quando se analisam as áreas médias e seus desvios padrão nota-se que a dispersão nos parâmetros é significativamente menor antes que após a imersão devido ao eletropolimento ser um processo controlado enquanto que a corrosão acontece espontaneamente. Desvios extremamente grandes são consequências de pites extremamente grandes em pequenas quantidades. Mediante o tratamento estatístico dos dados (Tabela 3), considerando-se que: a área mínima dos pites deveria ser maior que a área mediana das partículas intermetálicas e, que a fração de área corroída (< 2%) é muito baixa para a superposição de dois ou mais pites, infere-se que uma pequena quantidade de pites foi nucleada na matriz adjacente às partículas grandes ou aos aglomerados de partículas catódicas formando rapidamente células de ação local e gerando pites de grandes dimensões.

Tabela 4. Parâmetros obtidos na superfície da liga antes e após imersão para tamanhos de partículas ou de pites > 5,5 μm^2

Tempo (h)	Densidade (mm^2)		Fração de área (%)		Área média (μm^2)		Área mediana (μm^2)		Área mínima (μm^2)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
6	133 ± 50	252 ± 56	0,28 $\pm 0,2$	1,17 $\pm 0,2$	21,13 $\pm 1,0$	46,20 $\pm 8,0$	18,84 $\pm 2,0$	25,24 $\pm 5,0$	5,92 $\pm 0,4$	6,72 $\pm 0,5$
12	164 ± 24	323 ± 60	0,34 $\pm 0,1$	1,59 $\pm 0,3$	20,91 $\pm 2,0$	41,66 $\pm 10,0$	18,55 $\pm 1,0$	25,52 $\pm 7,0$	7,10 $\pm 0,6$	7,10 $\pm 1,0$
24	135 ± 16	333 ± 82	0,29 $\pm 0,2$	1,70 $\pm 0,4$	21,82 $\pm 2,0$	51,82 $\pm 7,0$	19,70 $\pm 2,0$	31,14 $\pm 6,0$	6,54 $\pm 1,0$	6,68 $\pm 1,0$
48	165 ± 30	314 ± 40	0,40 $\pm 0,1$	1,87 $\pm 0,2$	24,41 $\pm 1,0$	59,66 $\pm 4,0$	20,40 $\pm 1,0$	35,09 $\pm 2,0$	5,92 $\pm 0,1$	8,08 $\pm 0,2$
72	161 ± 24	285 ± 41	0,35 $\pm 0,3$	1,77 $\pm 0,3$	22,00 $\pm 1,0$	62,28 $\pm 9,0$	19,26 $\pm 1,0$	36,18 $\pm 5,0$	5,62 $\pm 0,8$	5,63 $\pm 0,9$
96	125 ± 34	300 ± 64	0,27 $\pm 0,2$	1,47 $\pm 0,1$	21,47 $\pm 1,0$	58,94 $\pm 6,0$	18,84 $\pm 0,6$	34,11 $\pm 3,0$	6,17 $\pm 0,5$	6,64 $\pm 0,8$
120	130 ± 22	331 ± 52	0,28 $\pm 0,1$	2,00 $\pm 0,2$	21,16 $\pm 0,8$	60,65 $\pm 5,0$	18,80 $\pm 0,9$	33,43 $\pm 6,0$	6,12 $\pm 1,0$	6,88 $\pm 1,0$
144	179 ± 49	357 ± 80	0,40 $\pm 0,3$	1,84 $\pm 0,2$	21,92 $\pm 2,0$	61,61 $\pm 9,0$	19,33 $\pm 1,0$	33,28 $\pm 6,0$	5,88 $\pm 0,7$	5,91 $\pm 1,0$
168	180 ± 55	380 ± 70	0,45 $\pm 0,1$	1,88 $\pm 0,3$	22,32 $\pm 1,0$	60,38 $\pm 14,0$	20,02 $\pm 1,0$	31,88 $\pm 5,0$	6,65 $\pm 1,0$	6,68 $\pm 1,0$

A análise da variação temporal da densidade com a área média sugere que os pites crescem mais rapidamente no número que na área. A nucleação dos pites é favorecida por certos tipos de partículas, mas não no mesmo intervalo de tempo toda partícula nucleia pites. Esta apreciação está vinculada no fato que, sobre partículas de diferentes tamanhos e composições, as sobretensões para a redução do agente oxidante podem ser diferentes. Em outras palavras, algumas partículas são melhores cátodos que as outras. Neste sentido, a natureza da nucleação não é estocástica. Da análise da variação temporal dos parâmetros áreas dos pites sugere que durante as primeiras 24 h de imersão os pites aumentam em tamanho atingindo, posteriormente, um estado aparentemente estacionário. Esses comportamentos são característicos da corrosão localizada, na medida em que a relação áreas catódica/anódica diminui a velocidade da corrosão diminui.

Após análises estatísticas dos dados, verificou-se que poucas cavidades de grandes dimensões estão presentes nos perfis da liga eletrolítica. É de esperar que estas cavidades formem pites extremamente grandes, no entanto, constatou-se que essa população não supera o 17% da população total de pites. Devido a essas cavidades, os valores médios foram significativamente afetados apresentando desvios padrão altos (Tabela 5). Assim, para a classificação morfológica dos pites, os valores medianos e não os valores médios foram adotados, por serem os primeiros menos sensíveis a valores extremos. Na Tabela 6, os resultados indicam que a profundidade e a largura médias dos pites são maiores do que suas respectivas medianas. Os pites são mais largos do que profundos, sendo esse comportamento observado também nas cavidades existentes no perfil da liga antes da corrosão. Nota-se que a densidade, profundidade e largura dos pites tendem a aumentar ligeiramente com o tempo.

Neste trabalho foram considerados somente os pites com dimensões maiores ou iguais a 12,04 μm na profundidade e 18,15 μm na largura, sem contabilização dos numerosos pites de pequenas dimensões. Tem sido reportado na literatura que medidas de profundidades de pites muito pequenas são incertas e altamente subjetivas por causa da dificuldade em distinguir pites muito rasos da rugosidade geral da superfície.⁽²⁴⁾

Tabela 5. Parâmetros obtidos nos perfis da liga antes da imersão

Variável (µm)	Média	Desvio padrão	Mínimo	Mediana	Máximo
Profundidade	6,43	5,6	0,373	5,22	24,63
Largura	9,96	8,2	0,373	8,21	51,49

No modelo cinético de crescimento dos pites artificiais iniciados por experimentos eletroquímicos, a dependência da profundidade (P) ou o raio do pite (L) de crescimento no tempo de imersão pode frequentemente ser expressa por uma equação simples da forma P ou $(L) = k t^m$, onde k e m são constantes empíricas. Sendo $k > 1$ uma constante que depende da liga e do eletrólito^(10,25) e m dependente da geometria do pite.⁽²⁶⁾

Para encontrar um modelo cinético que melhor se ajustasse aos dados experimentais das Tabelas 4 e 6, foi empregada a análise de regressão linear que permitiu descrever a relação entre os tamanhos e o tempo mediante uma equação exponencial, usando o *software* Origin 7,0. A equação obtida para a área média (A) pode ser representada por: $A = 36,78 (\pm 3,33) t^{(0,106 \pm 0,021)}$, com r igual a 0,89. Enquanto que, a profundidade média (P) é dada por: $P = 13,09 (\pm 0,53) t^{0,046 (\pm 0,007)}$, com r igual a 0,95, com A em μm^2 , P em μm e, t, em h.

Tabela 6. Parâmetros obtidos nos perfis da liga para os pites com tamanhos $\geq 12,04 \mu\text{m}$ na profundidade e $18,15 \mu\text{m}$ na largura

Tempo (h)	Densidade dos pites (1/mm)	Profundidade média (µm)	Profundidade mediana (µm)	Largura média (µm)	Largura mediana (µm)
6	1 ± 2	14,99 ± 0,9	13,06 ± 0,9	28,73 ± 3,0	27,73 ± 2,0
12	1 ± 1	15,39 ± 1,0	13,80 ± 0,9	30,46 ± 4,0	25,56 ± 1,1
24	2 ± 2	15,51 ± 2,1	14,18 ± 2,1	30,46 ± 3,0	26,12 ± 2,5
48	4 ± 3	16,18 ± 2,3	15,30 ± 2,3	28,58 ± 0,5	26,49 ± 2,0
72	2 ± 2	15,54 ± 1,0	14,37 ± 0,5	30,23 ± 3,5	27,61 ± 0,8
96	6 ± 1	17,66 ± 2,0	17,17 ± 1,2	28,45 ± 2,4	25,56 ± 2,0
120	1 ± 3	14,81 ± 0,6	14,37 ± 0,6	28,65 ± 2,4	27,05 ± 2,0
144	3 ± 2	15,18 ± 0,9	14,53 ± 0,9	28,81 ± 3,4	28,73 ± 1,2
168	1 ± 1	15,82 ± 0,8	15,76 ± 0,8	30,00 ± 4,0	28,73 ± 3,0
720	4 ± 2	18,23 ± 2,3	16,42 ± 1,6	30,64 ± 1,0	28,73 ± 1,0
1440	5 ± 1	19,09 ± 0,8	16,98 ± 0,8	33,25 ± 1,0	30,22 ± 1,0
2160	4 ± 3	19,25 ± 0,8	17,78 ± 0,8	33,75 ± 4,0	29,49 ± 2,5
2880	5 ± 3	18,68 ± 0,9	17,43 ± 0,8	27,14 ± 0,5	25,00 ± 0,4
3600	6 ± 4	19,30 ± 1,7	17,61 ± 1,4	27,59 ± 0,7	25,88 ± 0,6

Na Tabela 7 encontram-se a evolução da profundidade e da largura dos pites, de acordo com os tipos morfológicos. Foram encontrados pites irregulares, transição A, hemisféricos/esféricos e transição B. Os pites mais profundos e mais largos pertencem à classe dos pites cônicos. Não existem pites de forma cilíndrica. A

cinética de crescimento dos pites evolui seguindo as seguintes ordens morfológicas: na direção da profundidade: transição A < hemisféricos < irregulares < transição B < cônicos, apresentando variações médias de 15,88 μm ; 16,13 μm , 16,81 μm , 16,96 μm e 17,43 μm , respectivamente. Na direção da largura: transição B < hemisféricos < transição A < irregulares < cônicos, apresentando variações médias de 23,04 μm , 25,81 μm ; 29,52 μm ; 30,47 μm e 32,61 μm , respectivamente.

Foram encontrados percentuais médios de 44,3% para os pites hemisféricos, 34,8% para os de transição A e de 16,0% para os de transição B. Ocorreu uma predominância dos pites de transição A (quase-cônicos), provavelmente, como uma consequência natural da transição da geometria, que parece acontecer com o aumento da largura. Abaixo de 3% encontram-se os pites irregulares e os cônicos.

- independentemente do tipo morfológico, os pites são mais largos do que profundos, o que sugere que a velocidade de dissolução do metal é maior na parede do pite do que no fundo do pite;
- existe um maior grau de dispersão nos resultados da largura com o tempo, provavelmente devido à superposição entre os pites e dos pites com as cavidades; e
- a profundidade dos pites aumenta rapidamente nas primeiras horas de imersão e então aumenta vagarosamente até aparente estabilização no tempo de duração do ensaio. Considerando que os pites hemisféricos, transição B e transição A representam 95% da população de pites, o valor máximo das profundidades dos pites ficou próximo de 20 μm . Nos estágios iniciais, os pites são nucleados e então crescem rapidamente provavelmente por meio de um mecanismo autocatalítico⁽²⁷⁾. O aumento seguinte na razão área anódica/catódica provoca uma diminuição na velocidade de corrosão.

Tabela 7. Dimensões dos pites segundo classes morfológicas

TEMPO HORAS	IRREGULAR		CÔNICA		TRANSIÇÃO A		HEMISFÉRICA		TRANSIÇÃO B		CILÍNDRICA	
	Profundi- dade(μm)	Largura (μm)										
6	-----	-----	-----	-----	14,65	29,48	13,06	25,75	13,62	24,25	-----	-----
12	-----	-----	27,24	32,84	13,23	28,92	13,99	22,39	14,55	23,51	-----	-----
24	17,16	29,10	13,43	26,87	15,86	32,28	16,61	25,35	18,28	20,52	-----	-----
48	15,77	23,19	20,52	32,80	15,86	28,27	18,01	27,05	20,25	22,01	-----	-----
72	13,10	44,00	17,35	32,65	14,56	27,61	15,77	29,48	13,10	23,13	-----	-----
96	-----	-----	-----	-----	16,42	34,42	16,42	26,12	17,91	24,25	-----	-----
120	-----	-----	-----	-----	14,27	27,05	14,18	26,87	-----	-----	-----	-----
144	15,30	24,44	12,69	30,04	16,61	27,61	14,37	30,22	14,93	25,37	-----	-----
168	16,04	24,63	16,23	28,73	13,43	27,61	16,42	25,56	16,04	25,19	-----	-----
720	14,37	36,00	15,39	38,34	16,79	30,23	16,42	24,63	17,68	22,76	-----	-----
1440	19,97	36,57	15,77	45,06	17,73	32,75	17,79	27,43	16,61	21,64	-----	-----
2160	16,46	28,17	15,58	35,17	18,66	32,57	17,60	22,19	19,19	24,65	-----	-----
2880	17,43	26,94	19,40	30,99	17,43	27,38	17,30	23,02	16,55	21,85	-----	-----
3600	22,54	31,69	17,87	25,09	16,81	27,99	17,87	25,22	21,66	20,42	-----	-----

4 CONCLUSÕES

Foi constatado que as principais partículas presentes na liga de alumínio 1050 são Al:Fe:Si e Al:Fe, as quais apresentaram um comportamento catódico em relação à liga exibindo um ataque localizado na matriz adjacente às partículas. Após ensaios

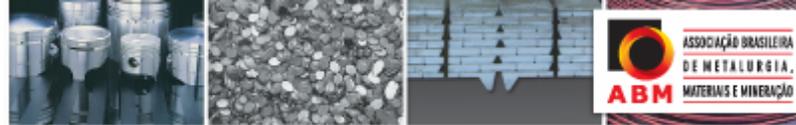
de corrosão a diferentes tempos de imersão em NaCl 0,0043 mol/L, a área dos pites não muda significativamente enquanto a densidade e a fração de área aumentam com o tempo de imersão. Foi encontrado que os pites não puderam ser representados por uma única geometria, senão por uma distribuição morfológica. Nessa distribuição, os pites apresentaram uma distribuição morfológica decrescente como segue: hemisférico > transição A > transição B > irregular ~ cônico, sem evidência dos pites cilíndricos. A semelhança morfológica e dimensional dos defeitos com os pites sugere que os últimos são nucleados preferencialmente nos defeitos, em particular, naqueles mais profundos. Os pites especialmente os de transição B e os cônicos representam os mais profundos enquanto que os mais largos são cônicos. A velocidade de crescimento dos pites em profundidade vai diminuindo com o tempo de imersão. Os pites mais largos do que profundos cresceram preferencialmente na largura, o que sugere que a velocidade de dissolução do metal é maior na parede do pite do que no fundo do pite, portanto, a cinética de crescimento depende aparentemente da razão de aspecto profundidade/ largura. A variação temporal dos tamanhos dos pites parece indicar que a velocidade de corrosão obedece a uma lei exponencial.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Novelis do Brasil LTDA pela doação da liga 1050, à USP/Lorena e ao IAE/AMR/CTA pela realização do MEV, Fundunesp (Processos Nº 01247/05 – DFP, Nº 01258/08 – DFP e Nº 01344/11 - DFP) e à FEG-UNESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 ASM Handbook: **Corrosion**, 9ed. Ohio: ASM, 1987. V. 13, 1414 p.
- 2 **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO**. 2ª. Ed. Laminação. São Paulo. (Guia Técnico do Alumínio, vol. 1), 2004, 176p.
- 3 AMBAT, R., DAVENPORT A. J., SCAMANS, G. M., AFSETH, A. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. **Corrosion Science**. V. 48, p.3455-3471, 2006.
- 4 KOROLEVA, E.V., THOMPSON, G.E., HOLLRIGL G., BLOECK, M. Surface morphological changes of aluminum alloys in alkaline solution: effect of second phase material. *Corrosion Science*. 41, p. 1475-1495, 1999.
- 5 SMIALOWSKA, Z. S. Pitting Corrosion of Aluminum. **Corrosion Science**. V. 41, n 9, p.1743-1767, 1999.
- 6 BUCHHEIT, R.G., MARTINEZ, M.A., MONTES, L.P., Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying of the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-dish collection experiments. **Journal of the Electrochemical Society**. V. 147, n 1, p. 119, 2000.
- 7 LECLÈRE, T.J.R., NEWMAN, R.C. Self-regulation of the cathodic reaction kinetics during corrosion of AlCu alloys. **Journal of the Electrochemical Society**. V. 149, n 2, pp. B52-B56, 2002.
- 8 PARK, J.O., PAIK, C.H., ALKIRE, R.C. In: Natishan, P.M., Kelly, R.G., Frankel, G. S., Newman, R. C. (Eds.), Critical factors in localized corrosion II. **The Electrochemical Soc.**, Pennington, NJ, 1996.
- 9 NISANCIOGLU, K. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron. **Journal of the Electrochemical Society**. V.137, n 1, p.69-77, 1990.



- 10 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.
- 11 PEREIRA, M.C. **Estudo morfológico e cinético da corrosão por pites em liga de alumínio 1050, 2010, 165p.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
- 12 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 209:2010:** Alumínio e suas ligas – composição química. Rio de Janeiro, 2010.
- 13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 1558 - 93:** Standard guide for electrolytic polishing of metallographic specimens, p. 917-928, 1993.
- 14 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31 - 72:** Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, p.1-8, 2004
- 15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 1382-97, p. 1.** Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis,
- 16 PADILHA, A . F. Encruamento, recuperação, recristalização e textura do alumínio e suas ligas. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10º., 2002, São Paulo **Anais ...** São Paulo: 2002. p.493-521.
- 17 STARKE, E. A. Jr; STALEY, J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress Aerospace Sciences**. V. 32, p. 132-172. 1996.
- 18 BAUMGÄRTNER, M., KAESCHE, H. Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics. **Corrosion Science**. V. 31, p. 231- 236, 1990.
- 19 RYNDERS, M.R., PAIK, C.H., KE, R., ALKIRE, R.C.. Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions. **Journal of the Electrochemical Society**. V. 141, n 6, p. 1439-1445, 1994.
- 20 BUZZA, D.W, ALKIRE, R.C. Growth of corrosion pits on pure aluminum in 1M NaCl. **Journal of the Electrochemical Society**. V.142, n 4, p. 1104 -1111, 1995.
- 21 BETHENCOURT, M., BOTANA, F.J., MARCOS, M., AMAYA-SÁNCHEZ, ROVIRA-GNZÁLES. Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl: part I: corrosion mechanisms. **Corrosion Science**, 51, p.518-524, 2009.
- 22 ABALLE, A., BETHENCOURT, M., BOTANA, F.J., CANO, M.J., MARCOS, M. Localized alkaline corrosion of alloy AA 5083 in neutral 3,5% NaCl solution. **Corrosion Science**, 43, p.1657-1674, 2001
- 23 WOOD, G.C., SUTTON, W.H, RICHARDSON, J.A, RILEY, T.N.K., MAHLERBE, A.G. The mechanism of pitting of aluminum and its alloys. **NACE-3, National Association of Corrosion Engineers, Localized Corrosion**, R.W. Staehia, and B.F. Brown. Eds., Houston, Texas, USA, p.526-539, 1974.
- 24 TURNBULL, A., ZHOU, S. Pit to crack transition in stress corrosion cracking of a steam turbine disc steel. **Corrosion Science**. V. 46, p.1239-1264, 2004.
- 25 BLANC, CH., MANKOWSKI, G. Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys. **Corrosion Science**. Vol. 40, nº 2/3, p. 411-429, 1998
- 26 FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminum alloy – A Review, **Corrosion**. V. 42, n 5, p. 277-288, 1986.
- 27 FRANKEL, G.S., STOCKERT, L., HUMKELER, F., BOHNI, H. Metastable pitting of stainless steel. **Corrosion**. V. 43, p.429-436, 1987.