

## CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO DE CORROSÃO PARA LIGAS DO SISTEMA Al-Fe-Si<sup>1</sup>

Daniel Sierra Yoshikawa<sup>2</sup>  
Sérgio Luiz de Assis<sup>3</sup>  
Maysa Terada<sup>4</sup>  
Isolda Costa<sup>5</sup>  
Angelo Fernando Padilha<sup>6</sup>

### Resumo

A liga de alumínio AA4006, pertencente ao sistema Al-Fe-Si, apresenta teores de ferro e silício mais elevados que o alumínio comercialmente puro AA1050. Chapas dessa liga, produzidas pelo processo Twin Roll Caster são atualmente utilizadas em virtude de suas boas propriedades mecânicas. Todavia, estudos da resistência à corrosão desse material são escassos. No presente trabalho realizou-se uma análise do comportamento de corrosão do alumínio AA4006 em meio de sulfato sem e com contaminação de íons cloreto. Essa avaliação foi realizada em duas regiões distintas das chapas: superfície e centro. Também foram feitas comparações com o alumínio AA1050, obtido pelo mesmo processo de fabricação. As técnicas utilizadas foram curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios eletroquímicos em solução de sulfato de sódio sem contaminação não apresentaram diferenças significativas. No entanto, as curvas de polarização para o alumínio AA1050 e liga AA4006 (superfície e centro) em solução contaminada com íons cloreto, aliadas às micrografias obtidas por microscopia permitiram a comparação do comportamento de corrosão dos materiais estudados.

**Palavras-chave:** Liga AA4006; Processo *Twin roll caster*; Ensaios eletroquímicos; Resistência à corrosão.

### CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF Al-Fe-Si ALLOYS

#### Abstract

The AA4006 aluminum alloy (Al-Fe-Si system) presents higher amounts of Fe and Si than the AA1050 aluminum. Sheets of this alloy, made by the Twin Roll Caster process, are mainly used due to its good mechanical properties. However, the literature does not present enough data about the corrosion properties of this alloy. In this work, the corrosion behavior of the AA4006 alloy was evaluated using electrochemical tests: electrochemical impedance spectroscopy, anodic potentiodynamic polarization curves and scanning electron microscopy. The tests were performed in a sulfate solution with and without chloride ions. Two different areas of the AA4006 alloy were tested: at the surface and at half thickness of the sheet. These results were also compared to the commercially pure AA1050 aluminum. The tests carried out using the solution without chloride ions presented similar results. However, the addition of chloride ions resulted in localized corrosion in all samples. It was possible to compare the corrosion behavior of the studied materials analyzing these electrochemical data and the micrographs obtained by scanning electron microscopy.

**Key words:** AA4006; Twin roll caster; Electrochemical tests; Corrosion resistance.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Físico Médico, MsC., Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Dr., Pesquisador, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheira de Materiais Dra., Pesquisadora, Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Campinas, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheira Química, PhD., Pesquisadora, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro de Materiais, Dr.-Ing., Professor Titular, Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio na forma de laminados atualmente são produzidas por dois processos distintos de fabricação: lingotamento semicontínuo (*Direct Chill*; DC) que é o método tradicional de vazamento de placas seguido de posterior laminação a quente; ou lingotamento contínuo (*Twin Roll Continuous Casting*; TRC), onde as chapas são bobinadas diretamente do metal fundido, combinando em um único processo, solidificação e laminação a quente. Este último processo produz chapas de espessura reduzida, prontas para realização de trabalhos a frio. No método TRC, além de apresentar um menor custo operacional, as etapas de laminação presentes no método DC são eliminadas.<sup>(1)</sup>

A elevada resistência à corrosão do alumínio é decorrente da fina camada passiva de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) que se forma naturalmente em sua superfície.<sup>(2-5)</sup> Entretanto apesar da elevada resistência à corrosão promovida por essa camada, em soluções contendo íons cloreto, o filme passivo pode se tornar enfraquecido em determinadas regiões, levando à corrosão localizada. Atualmente, diversos esforços vêm sendo realizados a fim de se produzir um alumínio “inoxidável” que possua alta resistência à corrosão localizada em soluções contendo íons cloreto.<sup>(5)</sup>

Em estudos realizados por Shimizu et al.<sup>(6)</sup> relacionados às propriedades de resistência à corrosão de filmes passivos de óxido de alumínio, os autores afirmam que um aspecto-chave para resistência é a natureza heterogênea microscópica da superfície do alumínio. Brown et al.,<sup>(7)</sup> confirmaram que até mesmo em amostras de alumínio com grau de pureza 99,99%, é possível identificar a presença de heterogeneidades na superfície causadas por pequenas quantidades de impurezas segregadas nos contornos de grão, que apesar de possuírem menor influência, também atuam crucialmente na nucleação de pites.

Outro fator considerado por Kruger et al. apud Scully et al.<sup>(8)</sup> e Natishan, McCafferty, e Hubler<sup>(9)</sup> são os elementos de liga normalmente adicionados em ligas de alumínio em porcentagem atômica acima do limite de solubilidade e, em certos casos, mantidos em solução sólida em condições de supersaturação, para garantir o aumento da resistência à corrosão. Porém, quando não ocorre a formação de solução sólida completa, os elementos adicionados precipitam na forma de intermetálicos que possuem atividade eletroquímica diferente da matriz, causando sérios problemas de corrosão localizada.<sup>(10)</sup> A presença de ferro (Fe) e de silício (Si) em pequenas quantidades formam soluções sólidas, ou seja, estão distribuídas de maneira uniforme dentro da matriz. No entanto, também podem estar segregadas nos contornos de grão.<sup>(6,7)</sup> Os elementos Fe e Si são comumente encontrados como impurezas no alumínio comercialmente puro (AA 1050),<sup>(2,5,8,11)</sup> em maior ou menor grau, dependendo do nível de pureza do material.

A microestrutura dos produtos de alumínio determina onde a corrosão localizada irá ocorrer conforme a composição química dos microconstituintes, o tamanho, a quantidade, a continuidade, a localização e o potencial de corrosão relativo com a matriz de alumínio que são aspectos da microestrutura que afetam diretamente no comportamento de corrosão das ligas de alumínio.<sup>(11,12)</sup>

O objetivo deste trabalho foi avaliar de forma comparativa o comportamento de corrosão de ligas de alumínio AA4006 fabricadas por TRC e comparar seu comportamento ao do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras avaliadas nesse trabalho foram cortadas em dimensões 20 x 20 mm a partir de chapas de alumínio comercialmente puro AA1050, e de ligas de alumínio AA4006. Todas as amostras das ligas AA4006 e do alumínio AA1050 foram fabricadas através dos processos Twin Roll Caster (TRC) e fornecidas pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). O material foi recebido na forma de chapa, com dimensões de 350 x 225 x 6 mm.

Todas as amostras foram lixadas com lixas de SiC de 400#, 600#, 1200#, 2000# e 2500# e enxaguadas com água deionizada. Após a limpeza com água deionizada em ultrassom por 5 minutos, as amostras foram polidas com suspensão de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . O mesmo procedimento de limpeza em ultrassom foi realizado na mudança de polimento com suspensão de diamante 3  $\mu\text{m}$  para 1  $\mu\text{m}$ . Após o polimento, as amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização da superfície e aos ensaios eletroquímicos.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um arranjo experimental de 3 eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de sulfato mercurioso (ESM) como eletrodo de referência acoplados ao Potenciostato/Galvanostato/ZRA, PCI4 Gamry Instruments.

Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA), na faixa de 100 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Como solução de ensaio foi usada uma solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 M naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado em 4,0 através de uma solução tampão de biftalato de potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) e hidróxido de sódio (NaOH).

As curvas de Polarização Potenciodinâmica Anódica foram obtidas desde o PCA até 2,5  $V_{\text{ESM}}$ , com velocidade de varredura de 1 mV/s. Nesta parte dos experimentos, a solução de ensaio foi contaminada com íons cloreto através da adição de 600 ppm cloreto de sódio (NaCl), buscando resultados mais significativos quanto à comparação de ambos os materiais em relação à resistência à corrosão localizada.

Todos os ensaios foram realizados em duas diferentes condições para a liga AA4006:

- superfície (*Superfície*);
- $\frac{1}{2}$  da espessura (*Centro da chapa*).

Para o alumínio AA1050, foram realizados apenas os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica. Cada condição foi repetida no mínimo três vezes para garantir a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos.

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, antes e após os ensaios eletroquímicos. As micrografias foram realizadas em FEG FEI Quanta 650 no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, CNPEM Campinas-SP.

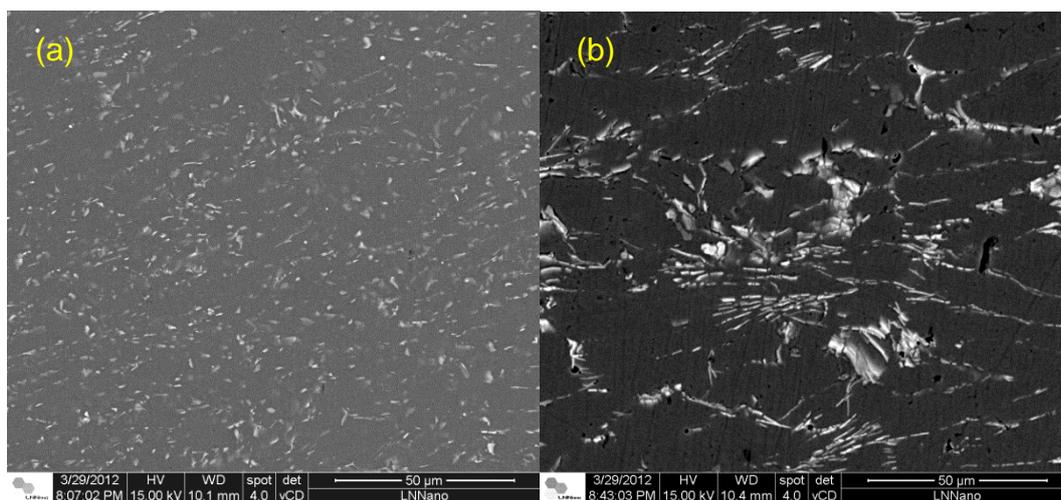
## 3 RESULTADOS

A análise química das amostras de alumínio foi realizada por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (*Spark-AES*), no equipamento (marca, ARL / modelo, 3460) localizado na fábrica da Votorantim Metais no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Produtos, Tecnologia e Processos da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA e é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composições químicas (% em massa) da liga de alumínio AA4006 e do alumínio comercialmente puro AA1050, ambos TRC. Resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (Spark-AES)

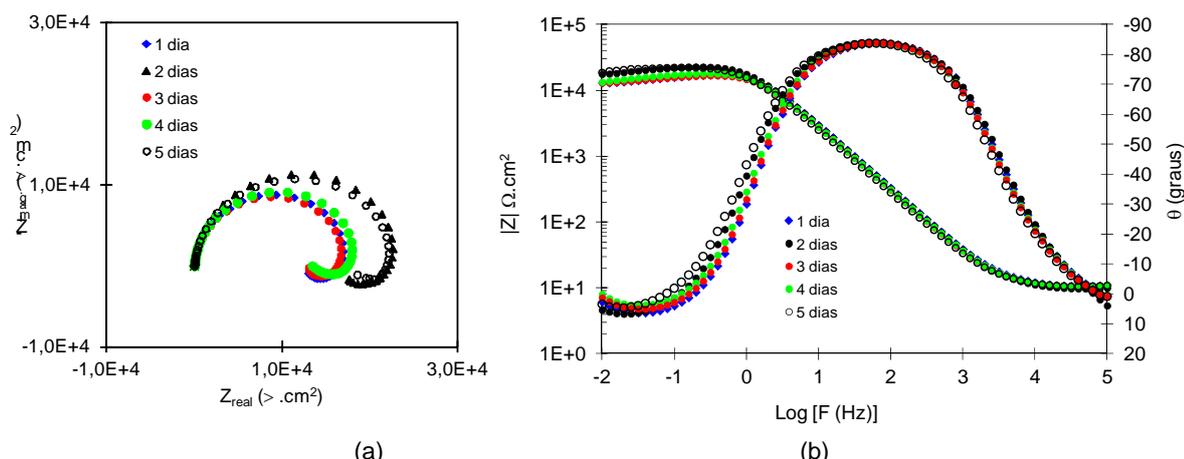
Desig. AA	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	V	Ga	Li	Al	Outros
4006 (TRC)	1,10	0,70	0,02	0,02	-	0,01	0,01	-	0,02	0,01	0,01	-	98,13	0,03
1050 (TRC)	0,110	0,281	0,003	0,003	0,004	0,002	0,003	0,008	0,019	0,005	0,008	0,0001	99,590	*B - 0,002

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras da liga AA4006 como recebida na *Superfície* e no *Centro* da chapa. Na Figura 1a, nota-se uma grande quantidade de precipitados de tamanho reduzido (inferiores a 5  $\mu\text{m}$ ), enquanto na Figura 1b podem ser encontrados precipitados de até 20  $\mu\text{m}$ .



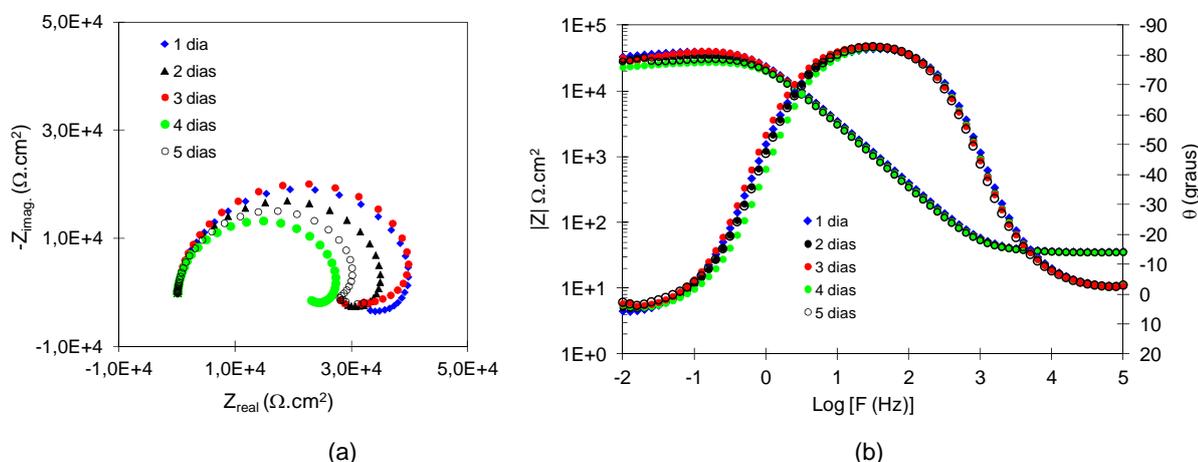
**Figura 1.** Micrografias da liga AA4006 como recebida (TRC) da (a) *Superfície*, e (b) *Centro* da chapa. Elétrons retroespalhados, FEG.

Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para a liga de alumínio AA4006 na *Superfície* da chapa, de um a cinco dias de imersão em solução de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sem contaminação com íons Cl<sup>-</sup>. Optou-se pelo início das análises após um dia de imersão como medida comparativa com resultados obtidos previamente para o alumínio AA1050.<sup>(13)</sup> Nota-se que os valores de impedância (Figura 2a) são da mesma ordem de grandeza para todas as curvas obtidas, além da grande similaridade nos ângulos de fase dos diagramas de Bode (Figura 2b).



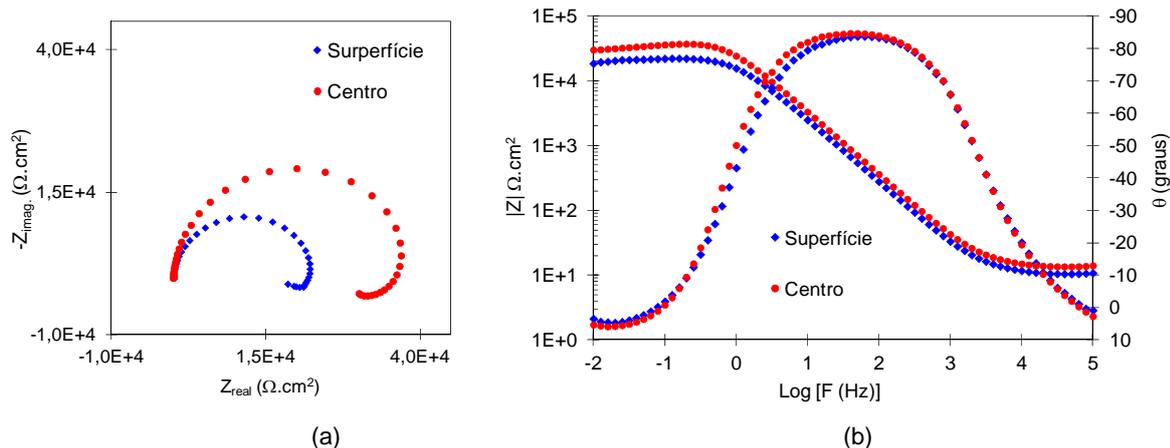
**Figura 2.** Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para *Superfície* da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ .

Os ensaios de EIE também foram realizados no *Centro* da chapa da liga de alumínio AA4006 TRC. A Figura 3 apresenta a evolução dos diagramas de impedância obtidos de um a cinco dias de imersão em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sem contaminação de íons cloreto. Assim como nos resultados obtidos na *Superfície*, nota-se que os resultados de impedância (Figura 3a) são da mesma ordem de grandeza para todas as curvas obtidas, além da grande similaridade nos ângulos de fase dos diagramas de Bode (Figura 3b).



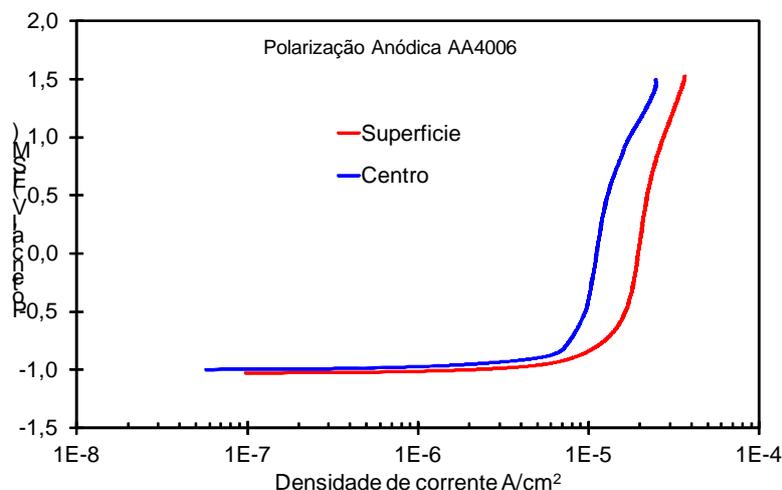
**Figura 3.** Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para *Centro* da chapa da liga AA4006 TRC. Evolução em função do tempo de imersão em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ .

Na Figura 4 é mostrado a comparação dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica: diagrama de Nyquist, (Figura 4a), Bode ângulo de fase e Módulo de Z (Figura 4b), obtidos para *Superfície* e *Centro* da chapa das amostras na liga de alumínio AA4006 TRC após cinco dias de imersão na *solução de ensaio*. Estes resultados mostram que os resultados obtidos por esta técnica, utilizando a solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ , sem contaminação de íons cloreto, foram similares nas duas condições analisadas.



**Figura 4.** Comparação dos diagramas de EIE para alumínio AA4006 (TRC) na *Superfície* e *Centro* da chapa, para 5 dias de imersão em solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ . Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode ângulo de fase e Módulo de Z.

Buscando um estudo mais aprofundado das duas condições, foram realizados após a EIE, ensaios de polarização potenciodinâmica anódica com a liga de alumínio AA4006 TRC para a *Superfície* e a *Centro* da chapa após 5 dias de imersão em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ , sem contaminação de íons cloreto. O diagrama obtido é apresentado na Figura 5. Apesar da passivação das amostras do *Centro* da chapa ter ocorrido em valores mais baixos de densidade de corrente, não pôde ser detectado o potencial de quebra em nenhuma das duas condições.

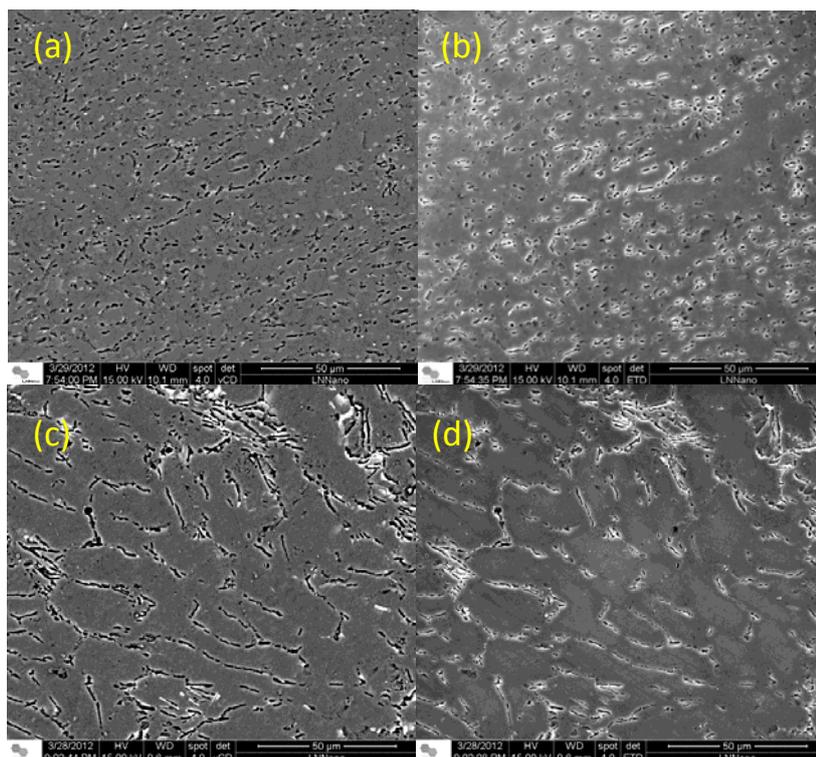


**Figura 5.** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para alumínio AA4006 TRC na Superfície e na Metade da espessura após 5 dias de imersão em solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4,0$ , sem contaminação de cloreto.

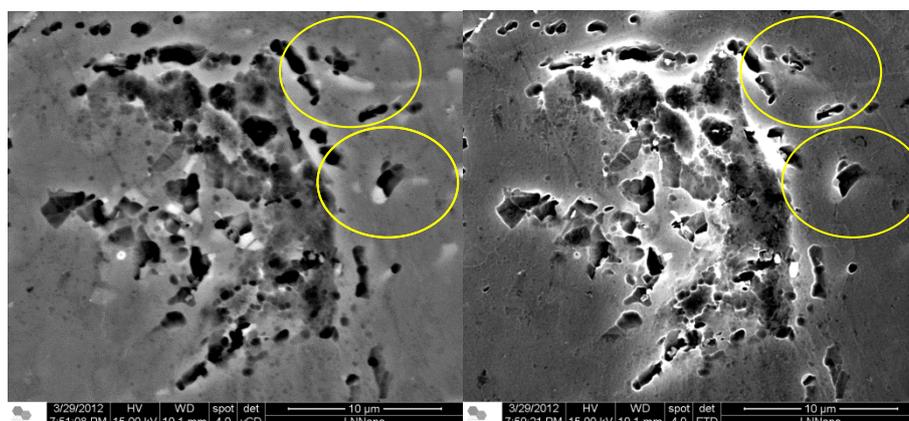
Para estudar mais detalhadamente a resistência à corrosão nas duas condições, as amostras foram observadas após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica utilizando o microscópio eletrônico de varredura (Figura 6).

A Figura 6 apresenta micrografias após polarização anódica obtidas para a liga de alumínio AA4006 TRC nas duas posições analisadas (*Superfície* e *Centro*) após cinco dias de imersão em *solução de ensaio*. Nota-se a presença de regiões corroídas, apesar da ausência de potencial de quebra nos ensaios eletroquímicos.

Na Figura 7 é possível observar em detalhe uma região corroída onde antes existiam precipitados.



**Figura 6.** Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (coluna da esquerda) e detector de elétrons secundários (coluna direita) para Superfície (a),(b), e Centro (c),(d) da chapa do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.

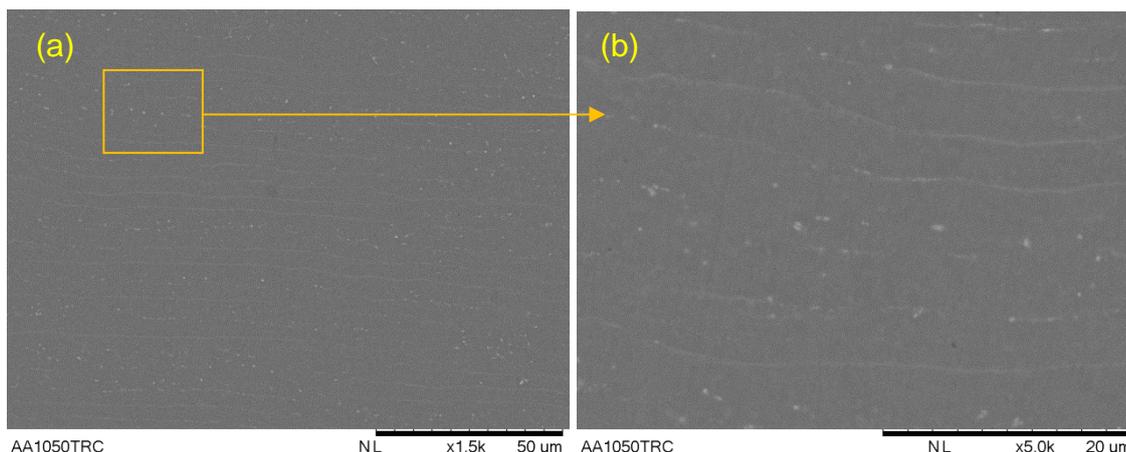


**Figura 7.** Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (esquerda) e detector de elétrons secundários (coluna direita) para Superfície do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.

Após a análise dos resultados eletroquímicos, notou-se uma similaridade entre as duas condições estudadas. Como as propriedades de resistência à corrosão da liga de alumínio AA4006 não puderam ser encontradas na literatura, realizou-se ainda a comparação dos resultados com o alumínio comercialmente puro AA1050 utilizando uma solução de ensaio contaminada com 600 ppm de íons Cl<sup>-</sup>.

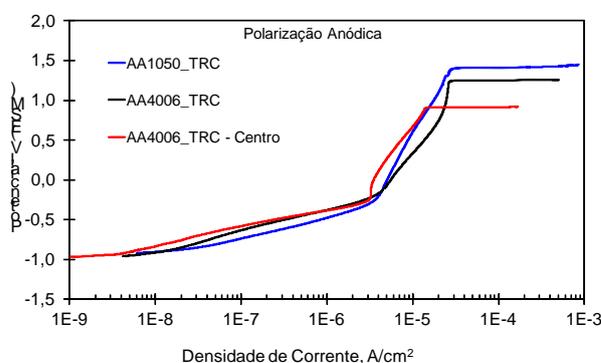
Na Figura 8 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de alumínio AA1050 TRC na condição como recebidas.

As micrografias mostraram a presença de partículas de compostos intermetálicos no alumínio comercialmente puro AA1050, porém com menor tamanho e em menor quantidade que na liga de alumínio AA4006 (Figura 1a).



**Figura 8.** Micrografias do alumínio AA1050 TRC como recebido (a) como recebido e (b) detalhe.

Para avaliar a resistência à corrosão das amostras estudadas, foi realizada a comparação das curvas de polarização potenciodinâmica anódica, para ligas de alumínio AA1050 e AA4006 (TRC) *Superfície* e *Centro*, obtidas em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ajustado a  $\text{pH} = 4,0$ , e contaminada com 600 ppm de cloreto. A contaminação com 600 ppm de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) da *solução de ensaio* foi escolhida por apresentar concentração de íons  $\text{Cl}^-$  próximas a uma solução de 10 mM de  $\text{NaCl}$ . Os resultados são apresentados na Figura 9. Nas curvas de polarização para alumínio comercialmente puro AA1050 e liga AA4006 (TRC), nota-se que o potencial de corrosão para as três condições observadas, assim como nos resultados obtidos previamente, também são muito similares. Porém, neste caso, foi observado o potencial de quebra, em diferentes valores de potencial (Tabela 2).

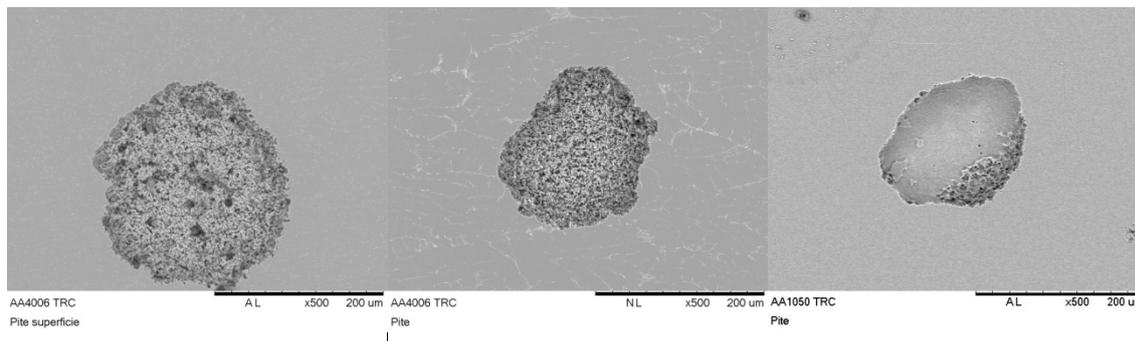


**Figura 9.** Curvas de polarização anódica para alumínio AA1050 TRC e liga AA4006 TRC na *Superfície* das amostras, após 1 hora de imersão em solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4$ ), contaminada com 600 ppm de cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ ).

**Tabela 2.** Valores de potencial de quebra para o alumínio AA1050 e ligas de alumínio e AA4006 (TRC), obtidos após uma hora de imersão em solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4$ ), contaminada com 600 ppm de cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ )

Amostras	Potencial de Quebra ( $V_{ESM}$ )
AA1050 TRC ( <i>superfície</i> )	1,40
AA4006 TRC ( <i>superfície</i> )	1,25
AA4006 TRC ( <i>centro</i> )	0,90

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias mostradas na Figura 10 comprovam a existência de pites na superfície das amostras.



**Figura 10.** Micrografias da amostras da liga AA4006 (TRC) (a) Superfície e (b) Centro e (c) do alumínio AA1050 após polarização anódica. Detector de elétrons secundários - MEV.

## 4 DISCUSSÃO

Na *Superfície* da liga AA4006 como recebida (Figura 1a), nota-se uma grande quantidade de precipitados de tamanho reduzido, com diâmetros inferiores a  $5 \mu\text{m}$ . Por outro lado, pode-se observar que, conforme analisamos o interior da chapa, (*Centro* da chapa) uma microestrutura dendrítica, bastante diferenciada, com precipitados com diâmetros de até  $20 \mu\text{m}$  (Figura 1b). Esse fenômeno está associado à taxa de resfriamento na qual é submetida durante o processo TRC. Esse processo favorece a formação de precipitados de tamanho reduzido, porém em maior quantidade por unidade de volume quando comparados à região do centro (1/2 espessura) onde o resfriamento é mais lento.<sup>(14,15)</sup>

Analisando os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica da *Superfície*, nota-se que os diagramas de Nyquist da Figura 2a sugerem a existência de uma constante de tempo capacitiva em altas frequências e uma constante de tempo indutiva na região de baixas frequências. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que relaciona o arco capacitivo à camada passiva de óxido de alumínio.<sup>(16,17)</sup> A formação do arco indutivo na região de baixas frequências pode ser relacionada à adsorção de íons sulfato na superfície do metal, esse comportamento também tem sido reportado em diversos trabalhos realizados em diferentes soluções.<sup>(17-20)</sup> Os diagramas de Bode ângulo de fase e módulo de Z (Figura 2b), apresentaram um comportamento similar durante o período de tempo de imersão na *solução de ensaio*. Nota-se a formação de um “ombro” em médias frequências, formado pela presença de dois picos muito próximos, associados à camada passiva na superfície das amostras.<sup>(16,17)</sup> Além disso, podem-se observar ângulos de fase próximos a  $-90^\circ$ , o que está de acordo com o comportamento altamente capacitivo.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o *Centro* da chapa da amostra da liga AA4006 TRC após 1 dia de imersão apresentaram valores de impedância da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para períodos maiores de imersão. Esse comportamento pode ser observado pelo diagrama de Bode (Figura 3b), onde o módulo da impedância é da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Neste caso, a resistência associada ao filme passivo pode ser associada à camada de óxido de alumínio, que dificulta a adsorção de íons sulfato na superfície do metal.

As comparações dos resultados de EIE para as duas condições, *Superfície* e *Centro* da chapa apresentaram valores de impedância da mesma ordem de grandeza

mesmo após longos períodos de imersão (5 dias). O diagrama de Bode mostra que o ângulo de fase para as duas condições testadas apresentaram valores muito próximos, da ordem de  $-80^\circ$  em médias frequências, indicando um comportamento capacitivo. O comportamento similar de ambas as condições pode estar associado à presença de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) na solução, auxiliando a passivação da superfície das amostras, o que dificultaria a observação de diferenças significativas nos resultados. Além disso, o limite da técnica de EIE utilizada avalia a resistência do material como uma média dos valores de impedância da região exposta à *solução de ensaio*. Este problema poderia ser solucionado com o uso de impedância localizada, o que possibilitaria avaliar a corrosão diretamente em cada precipitado (de dimensões micrométricas) presente na amostra.

O ensaio de polarização potenciodinâmica anódica (Figura 5), também revelou que o potencial de corrosão para as duas condições observadas foram muito similares, além de não ter sido observado potencial de quebra do filme passivo em nenhum dos casos. Este resultado pode estar associado ao longo período de imersão das amostras da liga AA4006 (TRC) em uma solução pouco agressiva. O que se observa é apenas o aparecimento de uma região de passividade. Apesar da passivação da *Superfície* ter ocorrido em densidades de corrente mais baixas que do *Centro* da chapa, ambas são da mesma ordem de grandeza.

Analisando as amostras após os ensaios eletroquímicos por microscopia eletrônica de varredura, Figura 6, nota-se a presença de regiões corroídas, apesar da ausência de potencial de quebra nos ensaios realizados. Na Figura 7 é possível observar em detalhe uma região corroída onde antes existiam precipitados. Fica evidente nas micrografias que a corrosão pode ser ligada diretamente à presença dos precipitados. Apesar disso, não foi possível determinar apenas por microscopia eletrônica se os precipitados na superfície das amostras sofreram “destacamento” da matriz devido à corrosão na interface ou se foram dissolvidos. É importante ressaltar que em alguns casos os precipitados podem estar alguns microns abaixo da superfície, podendo ser observados apenas nas micrografias realizadas com detector de elétrons retroespalhados (Figuras 7a), que permite a diferenciação de fases e elementos com diferentes números atômicos, e não podem ser claramente observadas em micrografias realizadas com detector de elétrons secundários (Figuras 7b).

Para analisar mais detalhadamente as características da resistência à corrosão da liga AA4006, comparou-se os resultados obtidos com um alumínio comercialmente puro AA1050, cujas micrografias do material como recebido são mostradas na Figura 8. Os ensaios eletroquímicos comparativos foram realizados adicionando 600 ppm de NaCl à solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 4,0), Figura 9. Notou-se que o potencial de corrosão para as três condições observadas também foram similares. Porém, neste caso, foi observado o potencial de quebra (Tabela 2) devido à adição dos íons  $\text{Cl}^-$ , que são responsáveis pela corrosão localizada em materiais passivos. Neste caso, espera-se que a quantidade de precipitados presente em cada amostra analisada influencie diretamente no valor do potencial de quebra, já que o aumento da primeira causa a diminuição nos valores do segundo.

O potencial de quebra do alumínio AA1050 foi 150 mV maior do que o potencial de quebra da liga AA4006 (TRC). Esse comportamento é justificado pela diferença significativa na porcentagem em massa de Fe+Si (0,40%) presente no alumínio AA1050, quando comparamos aos maiores teores de Fe (0,7% em massa) e silício (1,1% em massa) na liga AA4006, confirmando que a quantidade de precipitados

encontrados no alumínio AA1050 é inferior à da liga AA4006. Para a liga AA4006 nas diferentes regiões, *Superfície* e *Centro* a comparação entre os valores de potencial de pite foi da ordem de 350 mV. Essa diferença pode ser explicada através da distribuição dos precipitados na microestrutura da *Superfície* ser muito diferente da região do interior da amostra (*Centro* da chapa) nas ligas TRC (Figura 1).

A existência de corrosão localizada foi detectada por microscopia eletrônica de varredura e a quantidade de pites observada na amostra do *Centro* da chapa da liga AA4006 foi superior à das outras amostras. Além disso, os pites encontrados nas amostras de alumínio AA1050 foram de diâmetro inferior a 200  $\mu\text{m}$ , enquanto nas amostras da *Superfície* estes pites possuem diâmetros a partir de 200  $\mu\text{m}$ .

Esses resultados permitem classificar o desempenho do alumínio comercialmente puro com relação à corrosão localizada, como superior ao da liga de alumínio AA4006 nas duas regiões analisadas. Além disso, a liga AA4006 apresenta maior resistência à corrosão na superfície que na metade de sua espessura.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para amostras da liga de alumínio AA4006 TRC em diferentes regiões (*Superfície* e *Centro* da chapa) em solução de sulfato de sódio sem contaminação com íons cloreto não apresentaram diferenças significativas. Esse fato pode ser associado ao longo período de imersão em solução, o que acarreta a formação de uma camada passiva nas superfícies das amostras da liga AA4006.

Com a adição de íons cloreto na solução de ensaio, os resultados de polarização potenciodinâmica mostraram potencial de quebra em todas as amostras analisadas, permitindo a comparação mais detalhada da resistência à corrosão das duas condições da liga AA4006 e sua comparação com o alumínio AA1050. Aliada à microscopia eletrônica, esta técnica permitiu a correlação entre os precipitados presentes no material e sua resistência à corrosão. Foi possível observar o melhor comportamento do alumínio AA1050, seguido pela *Superfície* da liga AA4006 e por fim, pelo *Centro* da chapa desta última. Estes resultados devem ser levados em conta, por exemplo, em utilizações da liga AA4006 para produtos fabricados por estampagem, onde as regiões abaixo da superfície podem ser expostas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo suporte financeiro ao bolsista de doutorado Daniel S. Yoshikawa, à CBA pelo fornecimento das amostras, ao IPEN pelo uso das instalações e ao LNNano pelo uso do laboratório de microscopia eletrônica.

## REFERÊNCIAS

- 1 FERNANDES, R. C.; PADILHA, A. F. Efeito de teores Mn e de Fe na evolução microestrutural de duas ligas do sistema Al-Fe-Mn-Si obtidas por fundição contínua de chapas (Twin Roll Caster). REM – *Revista escola de Minas*, v.61, p. 165-169, 2008.
- 2 DAVIS, J. R. (Davis & Associate), *Aluminum and Aluminum Alloys*, 3<sup>th</sup> ed. OHIO, ASM Specialty Handbook, 1993. cap. 6 e 7, p. 201-319.
- 3 REBOUL, M. C.; BAROUX, B. Metalurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. *Materials and Corrosion*, v.62, n.3, p. 215-233, 2011.
- 4 TOTTEN, G.E.; MacKENZIE, D.S. *Handbook of Aluminum*. v. 2. New York – Basel. 2003. cap. 11, p. 421- 634.

- 5 SMIALOWSKA, Z. S. Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys. *Corrosion Science*, v.33, n.8, p.1193-1202, 1992.
- 6 SHIMIZU, K.; et al. Ultramicrotomy a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behavior of aluminium and its alloys. *Corrosion Science*, v.40, n.7, p.1049 -1072, 1998.
- 7 BROWN, G. M. et al. The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium. *Corrosion Science*, v.34, n.7, p.1045-1054, 1993.
- 8 SCULLY, J. R. et al. Electrochemical characteristics of the Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Ta and Al<sub>3</sub>Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys. *Corrosion Science*, v.35, n.1-4, p.185-195, 1993.
- 9 NATISHAN, P. M.; McCAFFERTY, E.; HUBLER, G. K. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum. *Journal of Electrochemical Society*, v.135, n.2, p.321-327, 1988.
- 10 BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *Journal of Electrochemical Society*, v.152, n.4, p.B140-151, 2005.
- 11 HATCH, J. E. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Ohio: ASM, 5<sup>th</sup> edition. 1984. cap. 7, p. 242-319.
- 12 CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; de WIT, J. H. W. Influence of surface preparation performance of chromate conversion coatings on Alcad 2024 aluminum alloy Part I: EIS investigation. *Electrochimica Acta*, v.46, p. 2631-2647, 2001.
- 13 YOSHIKAWA, D. S. Efeito de tratamentos de modificação da superfície na resistência à corrosão do alumínio 1050. São Paulo: IPEN/CNEN - SP. Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares. 2011. 123 p. (dissertação de Mestrado).
- 14 MARTINS, J. P.; CARVALHO, A. L. M.; PADILHA, A. F. Microstructure and texture assessment of Al-Mn-Fe-Si (3003) aluminum alloy produced by continuous and semicontinuous casting processes. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 2966-2976, 2009.
- 15 SOUZA, M. S. Estudo da microestrutura, da textura cristalográfica e da recristalização em chapas obtidas por lingotamento contínuo e semicontínuo da liga de alumínio AA4006. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012. 107 p. (Tese de Doutorado).
- 16 BRETT, C. M. A. On the eletrochemical behavior of aluminium in acidic choride solution. *Corrosion Science*, v.33, n.2, p. 203-210, 1992.
- 17 KOBOTIATIS, L.; PEBERE, N.; KOUTSOUKOS, P. G. Study of the electrochemical behavior of the 7075 aluminum alloy in the presence of sodium oxalate. *Corrosion Science*, v. 41, p. 941-957, 1999.
- 18 de WIT, J. H.; LENDERINK, H.J.W. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. *Electrochimica Acta*, v.41, n.7/8, p.1111-1119, 1996.
- 19 AOKI, I.V., et al. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the eletrochemical behavior of pure aluminium in citric acid media. *Electrochimica Acta*, v.46, p. 1871-1878, 2001.
- 20 REIS, F.M.; DE MELO, H.G.; COSTA, I. EIS Investigation on Al 5052 Alloy Surface Preparation for Self-Assembling Monolayer. *Electrochimica Acta*, v.51, p.1780-1788, 2006.