

ESTUDO DA CORROSÃO POR PITES EM ALUMÍNIO 1050 EM MEIOS DE CLORETO E BROMETO ¹

Marinalda Claudete ²
Eduardo Norberto Codaro ²
Luis Rogerio de Oliveira Hein ²

Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar as características morfológicas e quantificar os pites induzidos em alumínio comercialmente puro por ensaio de imersão (ASTMG 31-95) em soluções de cloreto e brometo. As superfícies dos corpos-de-prova foram examinadas, antes e após os ensaios de corrosão, por microscopia óptica e analisadas através de um método de processamento digital de imagens segundo a norma ASTM G 46-94. As amostras foram imersas por um período máximo de 7 dias em soluções de NaCl e em NaBr, 0,0043 molar, pH 6,0 e à temperatura ambiente. Em meios de cloreto os resultados indicaram uma diminuição relativa da densidade de pites e um aumento relativo da área média dos pites para cada tempo de imersão. No entanto, esses parâmetros mostraram que em meios de brometos, os pites são de menor tamanho. Mediante análise da variação temporal desses parâmetros concluiu-se que a área média dos pites não muda significativamente enquanto que a densidade e fração de área corroída dos pites aumentam com o tempo de imersão. Observou-se que a corrosão localizada foi mais intensa em meios contendo íons cloratos que em íons brometos.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Alumínio; Análise de imagem.

PITTING CORROSION STUDY IN ALUMINUM 1050 IN CHLORIDE AND BROMIDE MEDIA

Abstract

This work aim is to determine morphologic characteristics and to quantify induced pits in commercially pure aluminum through (ASTMG 31-95) immersion test in chloride and bromide solutions. Specimens surfaces have been examined, before and after corrosion tests, by optic microscopy and analyzed through a image digital processing method according to the ASTM G 46-94 standard. Samples have been immersed for a seven days maximum period in 0,0043 M, NaCl and NaBr solutions, pH 6,0 and at room temperature. In chloride media results have indicated a relative reduction of pits density and a relative increase of pits average area for each immersion time. However, these parameters have shown that in bromide medium, pits have smaller size. By means of these parameters time variation analysis it is concluded that pits average area do not change significantly whereas pits density and corroded area fraction increase with immersion time. It has been observed that localized corrosion has been more intense in media containing chlorides ions than in bromides ions.

Key words: Pitting corrosion; Aluminum; Image analysis.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Grupo de Eletroquímica e Corrosão – UNESP/ Campus de Guaratinguetá.

INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 1XXX, também conhecidas como alumínio comercialmente puro, contém como impurezas o ferro e o silício. Devido à baixa solubilidade do ferro no alumínio, as fases de alumínio-ferro ou alumínio-ferro-silício estão presentes na microestrutura do alumínio de alta pureza. Na condição como fundido, podem ser encontradas as fases de FeAl_3 , $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ ou $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$. Em muitos casos de corrosão em ligas de alumínio estão envolvidos os ânions tais como haletos. Segundo Godard a corrosão por pite em água natural segue uma curva de raiz cúbica dada por: $d_1 = k\sqrt[3]{t_1}$ onde d_1 é a profundidade máxima de pite no tempo t_1 .⁽¹⁾ O tempo para perfuração (t_2) pode ser calculado se a espessura da parede é d_2 .

Segue que : $t_2 = t_1 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^3$.

A corrosão, em diversos metais e ligas, pode variar de altamente generalizada para extremamente localizada tal como ocorre durante a corrosão por pite. A corrosão por pite é uma forma danosa de ataque localizado que ocorre quando um filme passivo se rompe na presença de um eletrólito, resultando em dissolução local e formação de pequenas cavidades na superfície metálica. É comumente aceito que o primeiro estágio no processo de nucleação do pite é a adsorção de íons agressivos numa descontinuidade presente na superfície do metal passivado. Uma vez formado o pite, pode iniciar a trinca do metal se este é submetido à tensão mecânica em meios agressivos.⁽²⁾

A sensibilidade de um metal à corrosão por pite em determinadas condições pode ser avaliada por diferentes critérios. O número de pites é um deles. Como a densidade de pites está relacionada à heterogeneidade do material: inclusões, fases precipitadas, etc, o número de amostras deve ser grande e suficientemente representativa do material em estudo. A contagem manual sistemática de pites na amostra é uma tarefa repetitiva e que demanda um longo tempo. Atualmente, a análise de imagem tem permitido a automatização destas tarefas repetitivas.⁽³⁻⁴⁾

O método de análise e processamento digital de imagens tem sido empregado com sucesso para o estudo de corrosão por pites em ligas de alumínio, titânio e aços, como uma técnica alternativa para avaliar a corrosão por pite através da determinação do número e de suas características morfológicas.^(2,5)

Neste trabalho será feito o estudo da corrosão por pite em alumínio comercialmente puro 1050 em meios de cloreto e de brometo ambos na concentração 0,0043 molar, pH 6,0 e à temperatura ambiente. Os pites serão examinados e quantificados e sua cinética será avaliada com o emprego da técnica de processamento e análise digital de imagens.

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 placas e de acordo com as seguintes características: espessura 12,7 mm; largura 1650 mm e comprimento 3000 mm; na condição de têmpera F,

homogeneização no ciclo E, com acabamento comum. Na Tabela 1 encontram-se os limites de composição química para a liga 1050. A determinação das composições químicas foi realizada por espectrometria de absorção atômica e os resultados obtidos estão dentro dos limites estabelecidos pela Norma Alcan.⁽⁶⁾

Tabela 1. Composição química (% em massa) da liga 1050.

| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Ga | V | Al mín. |
|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------------|
| Norma (máx) | 0,25 | 0,40 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | - | - | 0,05 | 0,03 | - | 0,05 | 99,50 |
| Obtido | 0,11 | 0,37 | 0,01 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,009 | 0,01 | 0,006 | 99,53 |

Neste experimento os corpos-de-prova (c-d-p) foram obtidos por seccionamento aleatório das placas. O corte foi realizado com um disco diamantado apropriado para alumínio, obtendo amostras com dimensões de 10 x 20 x 20 mm. Os corpos-de-prova foram desbastados com lixadeira mecânica sob fluxo constante de água, numa seqüência de lixas de carbo de silício de granulação 220-320-400-600-1200 até obter uma superfície plana livre de riscos a olho nu. Em seguida, os corpos-de-prova foram polidos eletroliticamente com o propósito de se obter uma superfície espelhada eletroquimicamente reproduzível. As amostras foram eletropolidas de acordo com os procedimentos estabelecidos pela norma “American Society For Testing and Materials” - ASTM E 1558 – 93,⁽⁷⁾ sendo empregado um eletroímã Electromet 4 Polisher/etcher da BUEHLER. Os ensaios de corrosão em condições estáticas de imersão foram realizados em soluções naturalmente aeradas e à temperatura ambiente segundo ASTM G31-95.⁽⁸⁾ O período de imersão em solução de NaCl 0,0043 molar, pH 6,0 foi determinado experimentalmente e teve a duração máxima de 7 dias (168 horas) com retiradas de 24 horas para cada amostra. O mesmo procedimento foi adotado para as amostras imersas em meios de NaBr 0,0043 molar. Os ensaios de corrosão foram feitos por triplicado. Todas as amostras foram examinadas, antes e após ensaios de imersão, com o mesmo aumento por microscopia óptica. A avaliação dos pites foi realizada após os ensaios de corrosão através do processamento digital e análises de imagens, empregando-se um microscópio óptico Epighot 200, fabricado pela NIKON. As imagens foram capturadas e digitalizadas numa câmera PIXERA PROFESSIONAL com resolução 640 x 480 x 8 bites em campo claro com auxílio da luz de xenônio, conforme a norma ASTM 1382-97. Com o auxílio da norma ASTM G46-94,⁽⁹⁾ foram avaliados os parâmetros microestruturais tais como: área média e densidades dos pites e fração de área corroída. Considerou-se a amostra atacada como representativa quando a fração de área corroída foi maior ou igual à fração de área defeituosa. Para o processamento das imagens foram usados os seguintes programas: UTHSCSA Image Tool 3.00, Media Cybernetics Image Pro Plus 4.5 e NIH Image J.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises superficiais dos corpos-de-prova foram realizadas a diferentes tempos de imersão, através do emprego de microscopia óptica e processamento digital de imagens. O programa WCIF ImageJ, foi usado para o estudo e avaliação temporal dos parâmetros que governam a cinética de crescimento dos pites. Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se os parâmetros de superfície obtidos para cada corpo-de-prova após o eletropolimento. A pouca variação dos parâmetros medidos:

densidade, área média e 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.

Tabela 2. Parâmetros obtidos após o eletropolimento da liga 1050, para ensaios de imersão em NaCl 0,0043 molar à temperatura ambiente.

| Parâmetros | c-d-p 01 | c-d-p 02 | c-d-p 03 | c-d-p 04 | c-d-p 05 | c-d-p 06 | c-d-p 07 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Densidade de defeitos (1/mm ²) | 2,81 | 3,57 | 3,35 | 3,56 | 3,51 | 3,56 | 3,62 |
| Fração de área defeituosa (%) | 1,47 | 1,83 | 1,67 | 1,80 | 1,77 | 1,80 | 1,93 |
| Área média dos defeitos (µm ²) | 5,21 | 5,18 | 5,01 | 5,17 | 4,96 | 5,00 | 5,33 |
| Desvio padrão | 6,94 | 6,41 | 10,93 | 7,76 | 6,34 | 6,42 | 6,27 |

Tabela 3. Parâmetros obtidos após o eletropolimento da liga 1050, para ensaios de imersão em NaBr 0,0043 molar à temperatura ambiente.

| Parâmetros | c-d-p 01 | c-d-p 02 | c-d-p 03 | c-d-p 04 | c-d-p 05 | c-d-p 06 | c-d-p 07 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Densidade de defeitos (1/mm ²) | 2,69 | 3,60 | 3,59 | 3,66 | 3,38 | 3,14 | 3,67 |
| Fração de área defeituosa (%) | 1,50 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 1,60 | 1,50 | 1,80 |
| Área média dos defeitos (µm ²) | 5,38 | 5,29 | 5,44 | 5,49 | 4,78 | 4,63 | 4,83 |
| Desvio padrão | 6,42 | 5,53 | 6,52 | 8,35 | 5,00 | 4,68 | 6,76 |

As superfícies da liga antes e após diferentes tempos de imersão em soluções de cloreto e brometo são mostradas nas Figuras 1 a – d. Observa-se que os pites são aparentemente hemisféricos e de tamanho maior para as amostras que foram atacadas pelos cloretos.

Os parâmetros obtidos para a liga, antes e após imersão em meios contendo cloreto e brometo, foram plotados. A Figura 2 indica uma diminuição relativa da densidade de pites para cada tempo de imersão em meio de cloreto, entretanto, um comportamento oposto pode ser evidenciado quando a liga encontra-se imersa em meio de brometo (Figura 3). Neste último meio, o número de pites aparentemente duplica para cada tempo de imersão.



Figura 1a). Micrografia da liga 1050 após eletropolimento



Figura 1c). Micrografia da liga 1050 após eletropolimento.



Figura 1b) Micrografia da liga 1050 após 24 h de imersão em NaCl 0,0043 M.



Figura 1e) Micrografia da liga 1050 após 24 h de imersão em NaBr 0,0043 M.

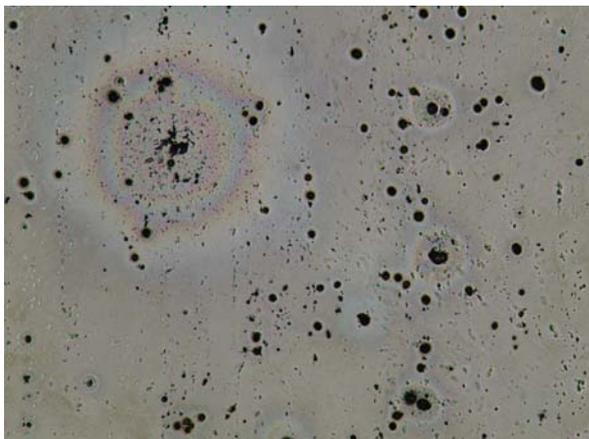


Figura 1c) Micrografia da liga 1050 após 144 h de imersão em NaCl 0,0043 M.



Figura 1d) Micrografia da liga 1050 após imersão em NaBr 0,0043 M.

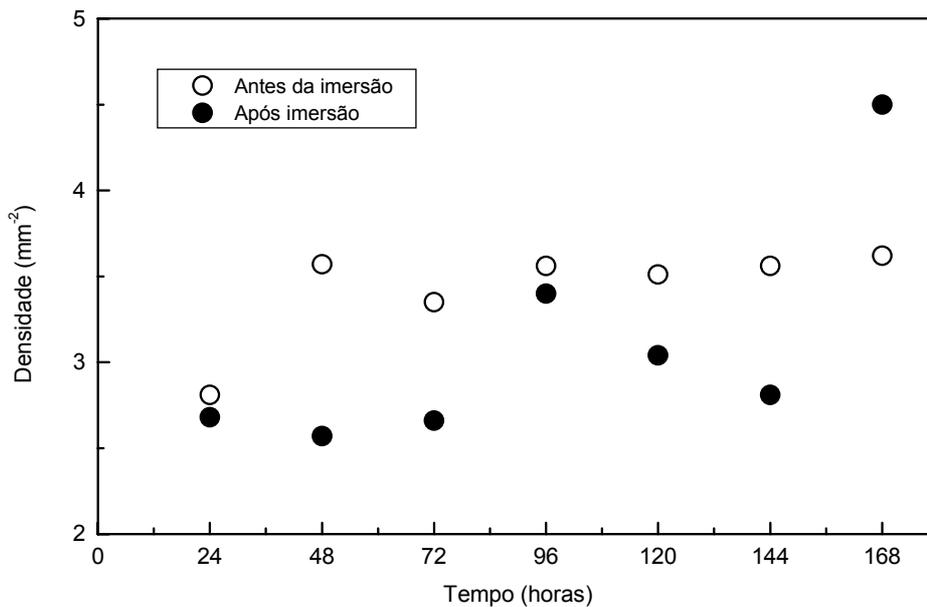


Figura 2. Densidade dos pites e defeitos em NaCl 0,0043 molar

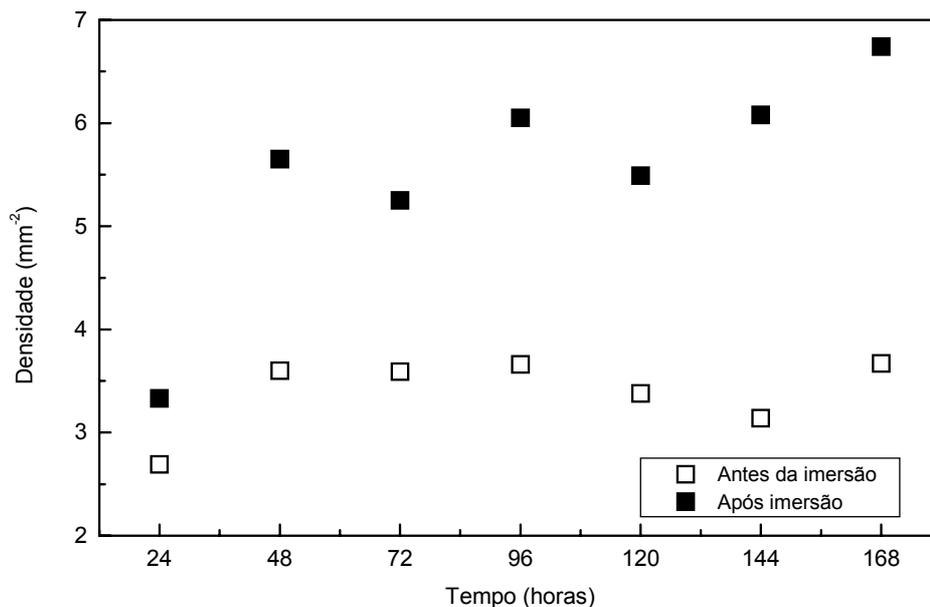


Figura 3. Densidade dos pites e defeitos em NaBr 0,0043 molar

Em meios de cloreto (Figuras 2 e 4), observa-se que os pites estão em menor quantidade que os defeitos em decorrência de seu maior tamanho (a área média foi aproximadamente duplicada). A análise da variação temporal da densidade com a área média sugere que os pites crescem mais rapidamente no número que na área. Como é aceito na literatura científica, a nucleação do pite acontece preferencialmente num determinado tipo de defeito (nem todo defeito nucleia pite), no entanto, durante o seu crescimento outros defeitos podem contribuir no aumento de seu tamanho.

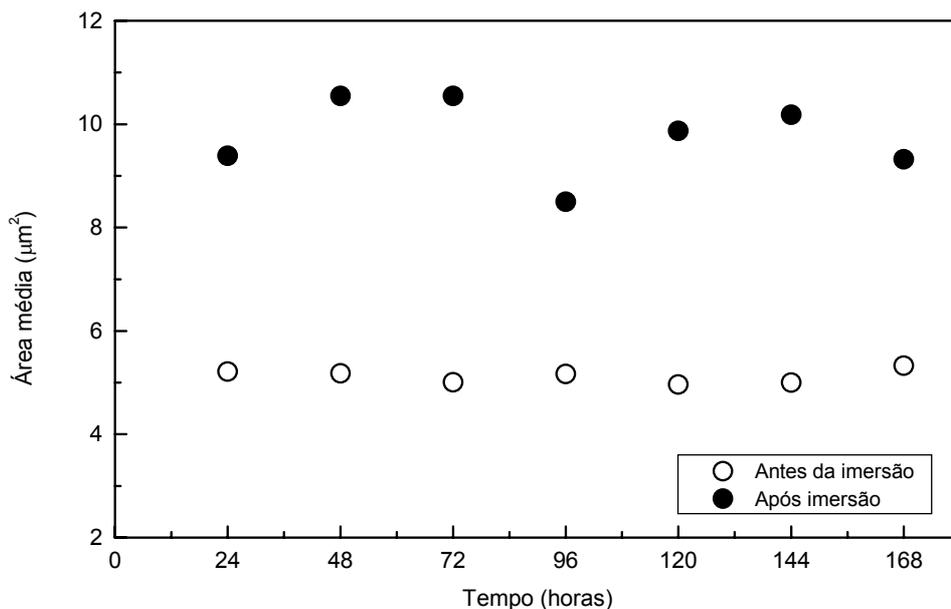


Figura 4. Área média dos defeitos e pites em NaCl 0,0043 molar

Quando os c-d-p são imersos em NaBr 0,0043 molar observa-se um aumento significativo da área média dos pite somente após 72 horas (Figura 5). No entanto, em solução de NaCl 0,0043 molar este fato foi observado logo após 24 horas de imersão. Estes dados vêm comprovar que o alumínio é mais susceptível à corrosão localizada por pite na presença de íons cloretos.

A Figura 6 mostra o aumento da fração de área corroída com o tempo de imersão. Na tentativa de ajustar os dados experimentais, não foi encontrada até o momento uma função matemática que passe pela origem e simule satisfatoriamente a variação temporal desse parâmetro. Diferentemente do caso de brometos onde existe aparentemente uma relação linear, em meio de cloretos, a fração a tempos curtos (≤ 24 h) e a tempos longos (≥ 144 h) não segue a mesma tendência. É importante destacar que os parâmetros a tempos curtos estão influenciados pelo tempo de indução, ou seja, o tempo mínimo para a nucleação do pite, o qual é menor em meio de cloreto.

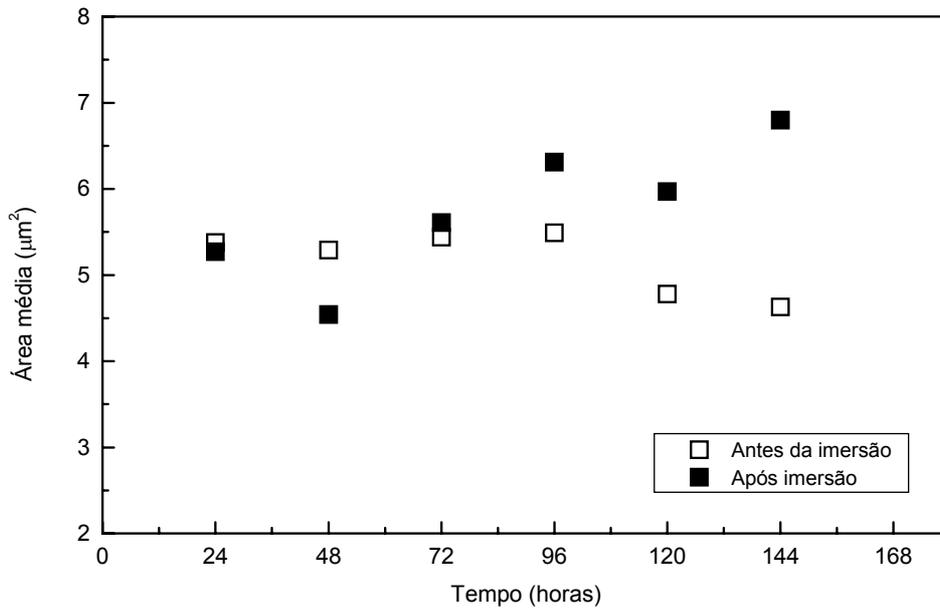


Figura 5. Área média dos defeitos e pites em NaBr 0,0043 molar

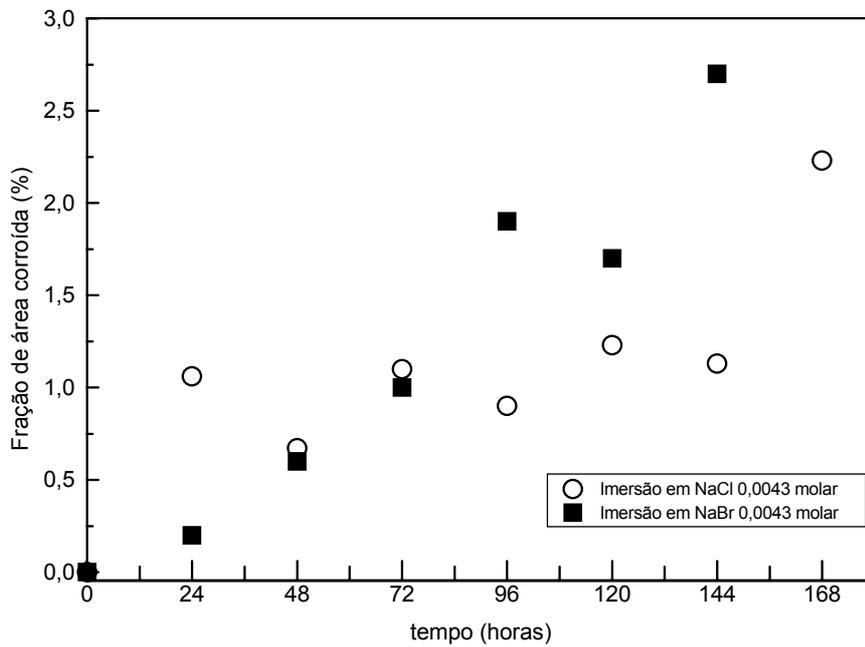


Figura 6. Fração de área corroída do alumínio em diferentes meios.

CONCLUSÕES

Os ensaios de corrosão por imersão do alumínio comercialmente puro 1050 em meios de cloretos e brometos 0,043 M, pH 6,0 e aerados naturalmente foram conduzidos à temperatura ambiente. Nessas condições, os pites formados foram caracterizados e quantificados com o emprego da técnica de processamento digital de imagens que permitiu obter os parâmetros de interesse como a densidade, área média dos pites e fração de área corroída. Mediante a análise da variação temporal dos parâmetros conclui-se que a área média dos pites não muda significativamente enquanto a densidade e fração de área corroída dos pites aumentam com o tempo de imersão. Comparando os parâmetros obtidos em diferentes meios de imersão, conclui-se que o efeito da corrosão localizada é relativamente mais intenso na presença de íons cloreto. Fato provavelmente vinculado com as diferenças de potenciais de redução e raios iônicos existentes entre esses ânions.

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 HATCH, J.E. **Aluminum: Properties and physical metallurgy** . Ohio: American Society for Metals, 1984. 424p.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 RIBEIRO, R.B. **Análise morfológica de pites em aços inoxidáveis austeníticos ABNT 304 e 310S submetidos à névoa salina**, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Laminação**, 2ª. Ed., São Paulo. 176 páginas. (Guia Técnico do Alumínio, vol. 1, 2 a.ed.)
- 7 STANDARD GUIDE FOR ELECTROLYTIC POLISHING OF METALLOGRAPHIC SPECIMENS, **ASTM E 1558-93**, p. 917-928.
- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1995.
- 9 STANDARD GUIDE FOR EXAMINATION AND EVALUATION OF PITTING CORROSION, **ASTM G 46-94**, VOL. 3, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 1999, p.1.