

INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS DA SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DA LIGA AA5052 H32 ¹

Fernando Morais dos Reis ^{2,3}
Isolda Costa ³

Resumo

A adição de elementos de liga ao alumínio visa a melhoria nas suas propriedades mecânicas, porém reduz a sua resistência frente à corrosão. Visando aumentar a propriedade de resistência à corrosão, alumínio e suas ligas são geralmente submetidos a tratamentos superficiais. O objetivo deste trabalho é estudar a influência de vários tratamentos superficiais, como preparação para o processo de revestimento de conversão, na resistência à corrosão por pite da liga AA5052 H32.

Palavras-chave: AA5052 H32; Tratamento superficial; Corrosão por pite.

¹ 60º Congresso Internacional da ABM / Corrosão

² *Chemetal do Brasil Ltda, (fernando_morais@chemetall.com.br)*

³ *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (icosta@ipen.br)*

1 INTRODUÇÃO

A superfície do alumínio quando exposta à atmosfera, combina-se com oxigênio, formando um filme de óxido aderente que dificulta a continuação da oxidação do substrato metálico. A camada gerada, uma vez eliminada da superfície, por exemplo, por dano à película, é imediatamente reparada, formando-se novamente uma fina, aderente e incolor camada de óxido superficial^[1]. Esta camada possui alta resistência em meios de baixa e média agressividade^[2], entretanto, quando exposta a ambientes contendo cloretos, pode ser rompida, criando-se condições para início da corrosão^[2].

Diversos estudos sobre a resistência à corrosão por pite do alumínio e suas ligas, resultante de exposição ao intemperismo, foram realizados^[2-8], sendo relatado que a taxa de crescimento dos pites na superfície diminui em função do tempo de exposição^[3]. Embora a fina e aderente camada de óxido de alumínio proteja o metal em meios com baixa agressividade^[2,9], em meios com teores significativos de cloreto apresenta alta susceptibilidade à corrosão por pite, particularmente em atmosferas litorâneas. Por este motivo, alumínio e suas ligas necessitam ser recobertos com revestimentos orgânicos, principalmente tintas. Antes da aplicação do revestimento, a superfície destas ligas é previamente tratada e subseqüentemente, submetida a processos para formação de camadas de conversão ou promotores de aderência, com a finalidade de inibir a formação de produtos de corrosão e, por consequência, evitar a delaminação da tinta^[10-24].

Estudos anteriores^[22-24] indicaram forte influência da condição superficial da liga AA5052 H32 no seu comportamento eletroquímico, especialmente em meio contendo baixos teores de íons cloreto^[24]. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tratamento superficial no potencial de pite da liga AA5052 H32 em meio neutro contendo íons cloretos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga de alumínio AA5052 H32 foi estudada sob diversas condições superficiais, especificadas em (a) a (d) abaixo. Estas condições antecedem a aplicação industrial de camadas de conversão para tratamento de alumínio e suas ligas.

- (a) Como recebida;
- (b) como (a) e, em seguida, desengraxe em meio de baixa alcalinidade (ALUMINIUM CLEANER NST, 50 g/L, 50°C, por 5 minutos);
- (c) como (b) e, em seguida, ataque por imersão em solução ácida com a seguinte composição: 320 g/L de ácido nítrico (HNO₃) e 10g/L de ácido fluorídrico (HF), à temperatura ambiente, por 2 minutos; e
- (d) atacada em solução alcalina de hidróxido de sódio na concentração de 50 g/L, à uma temperatura de 20°C por um período de 5 minutos;

O comportamento eletroquímico da liga AA5052 H32 nas condições de “a” a “d” foi estudado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica anódica, desde o potencial de corrosão até sobretensão de 1000 mV (ECS), com uma taxa de varredura de 0,5 mV/s. A célula eletroquímica utilizada foi fabricada em laboratório e

é mostrada na Figura 1. Um arranjo de três eletrodos foi usado para as medidas eletroquímicas com um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina enrolado em espiral, como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. A temperatura do ensaio foi a ambiente e o eletrólito, composto por Na_2SO_4 0,5 M, devido à baixa agressividade, foi adicionado com 150 mg/L de íons cloreto. Esta solução foi mantida naturalmente aerada durante todo o período do ensaio. As medições eletroquímicas foram realizadas após 24 horas de imersão do eletrodo de trabalho no eletrólito citado. A superfície da amostra nas várias condições estudadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura, antes dos ensaios eletroquímicos.

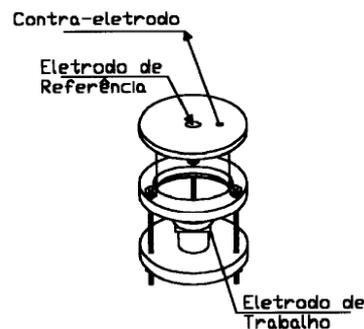


Figura 1. Célula eletroquímica fabricada em laboratório. Área exposta ao eletrólito $A = 1,13 \text{ cm}^2$.

3 RESULTADOS

A composição química da liga AA5052 H32 utilizada neste estudo foi determinada por espectroscopia de absorção atômica induzida por plasma (ICP-AAS), e os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 1. A observação da superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas de segunda fase presentes na liga de alumínio foram analisadas semi-quantitativamente com auxílio de espectrometria por energia dispersiva (EDS) e identificadas como regiões ricas em alumínio, ferro e magnésio.

Tabela 1. Análise química da liga de AA5052 H32.

Elemento	Al	Cu	Mn	Mg	Si	Cr	Fe	Ti
% em massa	balanço	0,02	0,03	2,48	0,09	0,23	0,3	0,02

A Figura 2 exibe a superfície da liga de alumínio como recebida. Observa-se grande número de partículas de segunda fase por toda a superfície (pontos claros). A análise por EDS, destes pontos, indicou áreas ricas em alumínio/ferro/magnésio (Al-Fe-Mg). Devido ao pequeno tamanho das partículas de segunda fase ricas em magnésio, distribuídas na matriz, a análise por EDS sofreu interferência da matriz. Conseqüentemente, a técnica de MEV/EDS não apresenta precisão suficiente para uma análise quantitativa exata destas partículas de segunda fase. O ferro apresenta solubilidade muito baixa (máxima 0,05% em massa) em alumínio e, portanto, partículas de segunda fase ricas em ferro são geralmente observadas em combinação com alumínio e outros elementos da matriz ^[1]. Além das partículas de segunda fase, observa-se grande quantidade de ranhuras e fissuras, que seguem a

mesma direção por toda a superfície e estão relacionadas à laminação da liga durante a fabricação da chapa.

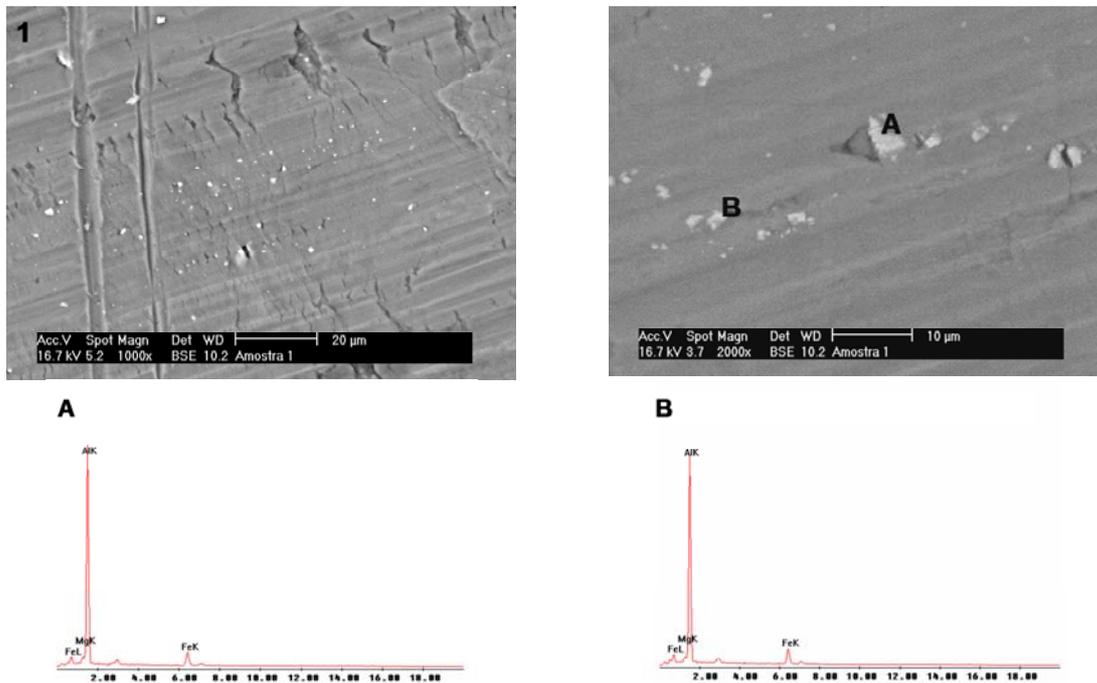


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052 H32 como recebida, e espectros de energia dispersiva das regiões identificadas como A e B.

Na Figura 3 é indicada a influência do ataque promovido pelo desengraxante de baixa alcalinidade, utilizado para remoção de sujidades oleosas, na superfície da liga de alumínio. Nota-se sensível redução na quantidade de partículas de segunda fase na superfície, entretanto, observa-se também que a composição destas partículas é similar à das partículas de segunda fase encontrados na amostra como recebida. As marcas de laminação na superfície da liga associadas com a pequena remoção das partículas de segunda fase demonstram que na etapa de desengraxe alcalino ocorre pequeno ataque preferencial na matriz. O processo de remoção de partículas de segunda fase é ilustrado na Figura 3, na região indicada pelo número 2 e letras A e B. Sugere-se que a diminuição da quantidade de partículas de segunda fase ocorre em função do ataque da matriz, até a ocorrência do desprendimento do intermetálico e conseqüentemente eliminação parcial destes.

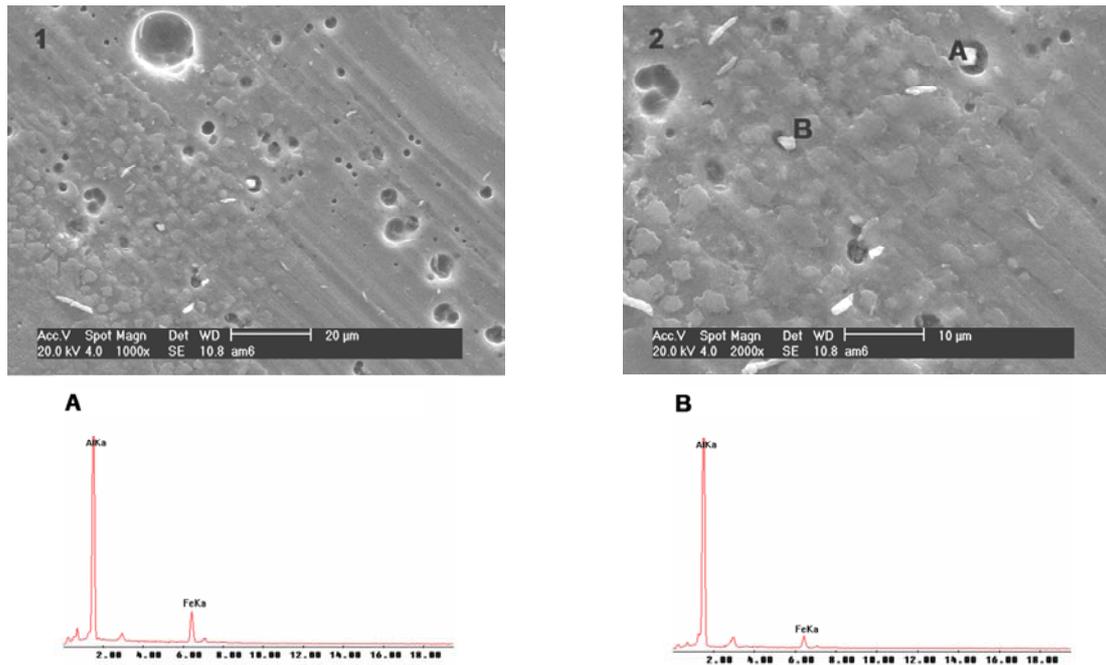


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio, após desengraxe em solução comercial de média alcalinidade, e espectros de energia dispersiva das regiões identificadas como A e B.

A Figura 4 exibe a influência do ataque ácido após o desengraxe da superfície da liga AA5052 H32 (tratamento c). Observa-se que após o ataque ácido ocorre a eliminação de grande parte das partículas maiores. Entretanto, nota-se ainda a presença de partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio/cromo (Al-Fe-Mg-Cr), e pequenas quantidades de partículas ricas em alumínio/ferro/magnésio (Al-Fe-Mg). As partículas de segunda fase observadas na Figura 4 apresentam tamanhos e ocorrência bem inferiores que as exibidas na Figura 2. Observa-se ainda que além da remoção das partículas ricas em Al-Fe-Mg, como indica a Figura 2, o ataque ácido promove o aumento na rugosidade superficial, devido ao intenso ataque da matriz e, conseqüentemente, a eliminação das marcas e fissuras provenientes da laminação da liga. Nos locais onde havia inicialmente partículas de segunda fase, observa-se o surgimento de cavidades rasas. Nota-se que mesmo com a remoção de partículas ricas em alumínio/ferro/magnésio existem ainda pequenas partículas ricas em alumínio/ferro/magnésio/cromo. Além do intenso ataque à matriz, observa-se que no local em que a partícula de segunda fase foi removida, formam-se cavidades rasas. Tais cavidades são causadas pela composição da solução de ataque ácido, pois, se por um lado o ácido nítrico tende a formar filmes de óxidos sobre a superfície do alumínio, típico de processos de passivação de alumínio em ácidos oxidantes, por outro lado, os ácidos fluorídricos, presentes na solução de ataque, tendem a romper este filme e incorporar-se na camada de óxido ^[25], aumentando a susceptibilidade à formação de pites.

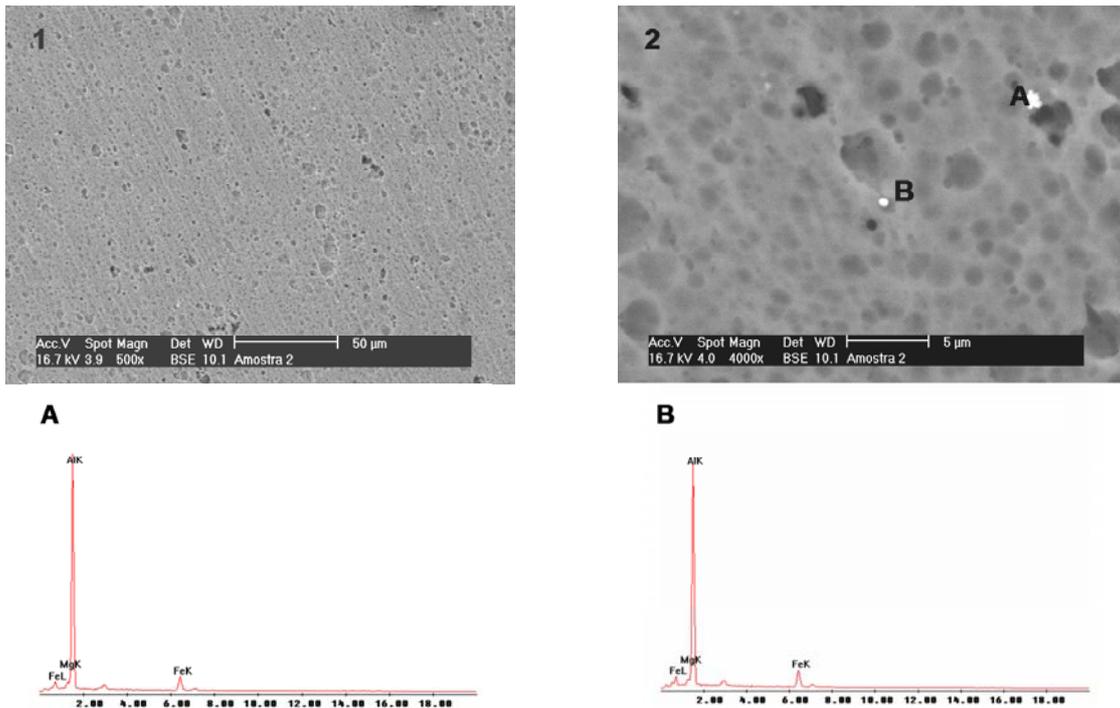


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio, após desengraxe alcalino e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e espectros de energia dispersiva (EDS) das regiões identificadas como A e B.

Com o tratamento da liga de alumínio em solução de hidróxido de sódio (tratamento d), foi observado o escurecimento da superfície e um forte ataque da matriz, ocorrendo minimização das ranhuras provenientes do processo de laminação e maior exposição de partículas de segunda fase, ricas em ferro (Al-Fe-Mg), conforme indica a Figura 5. É observada a formação de diversas cavidades rasas distribuídas por toda superfície, sendo sugerido que estas se formam em locais onde ocorreu o desprendimento do precipitado de segunda fase rico em ferro, pelo ataque da matriz.

Análise da superfície (com auxílio de software para análise de imagens) indicou que o desengraxe da liga em solução de baixa alcalinidade promoveu uma ligeira diminuição da quantidade de precipitados de segunda fase, sendo que o posterior ataque em solução ácida promoveu a eliminação quase total destes e formação de cavidades. A imersão em solução de hidróxido de sódio, por sua vez, causou aumento significativo da fração de área de superfície correspondente a precipitados de segunda fase, conforme indicado na Figura 6 e na Tabela 2.

A Figura 7 exibe curva representativa das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a amostra como recebida e para aquela desengraxada em solução comercial de média agressividade. Para a amostra como recebida observa-se baixas densidades de corrente próximas ao potencial de corrosão, mas, para baixas sobretensões, há um aumento de corrente com o potencial, indicando que o aumento de sobretensão não é compensado pelo crescimento do filme óxido superficial. Em potenciais de aproximadamente -350 mV, a liga passa a exibir comportamento típico de material passivo, o que perdura até aproximadamente -30 mV quando ocorre aumento brusco de corrente, indicando quebra do filme passivo e formação de pites. Observou-se grande desvio padrão para as medidas de potencial de pite (E_{pite}) e de circuito aberto (E_{ca}), entre as

amostras ensaiadas. A grande dispersão de resultados de polarização potenciodinâmica anódica indica grande heterogeneidade da superfície da amostra como recebida.

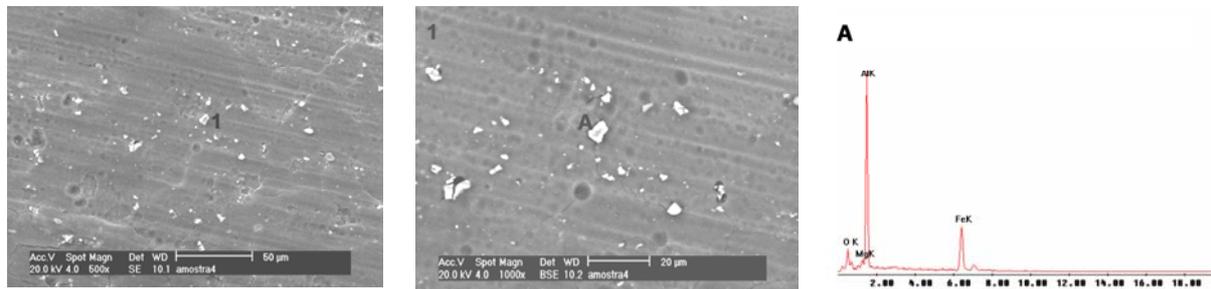


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV (imagem de elétrons secundários) da superfície da liga de alumínio após ataque em solução de hidróxido de sódio e espectros de energia dispersiva da partícula de segunda fase presente na região A das micrografias.

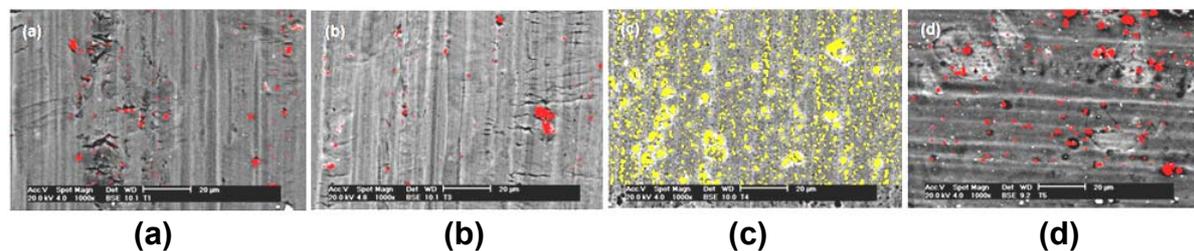


Figura 6. Micrografias após tratamento de imagens. (a) amostra como recebida, (b) amostra após desengraxe em meio alcalino industrial, (c) como (b) seguido por posterior ataque ácido, e, (d) amostra após ataque em hidróxido de sódio. Áreas em vermelho indicam partículas de segunda fase ricas em ferro, e áreas em amarelo, pites e cavidades desenvolvidas durante tratamento.

Tabela 2. Fração em área de partículas de segunda fase ricas em ferro e de cavidades rasas e fundas correspondentes aos tratamentos (a), (b), (c), e, (d).

Tratamento	Partículas de segunda fase ricas em ferro (%)		Cavidades (%)	
	Média	desvio padrão	Média	desvio padrão
(a)	1,25	0,51	nd	nd
(b)	0,97	0,52	nd	nd
(c)	Nd	nd	14,12	1,33
(d)	3,66	0,80	0	0

Uma curva típica de polarização para a amostra após desengraxe em meio alcalino comercial de média agressividade é mostrada na Figura 7. Embora se note que para a amostra desengraxada houve um aumento contínuo da densidade de corrente com o aumento da sobretensão, e não tenha se identificado um trecho típico de material passivo, baixas densidades de corrente foram observadas até aproximadamente -250 mV, onde ocorre um abrupto aumento de corrente. Notando-se ainda maiores valores de densidade de corrente para a amostra desengraxada em comparação com a liga como recebida.

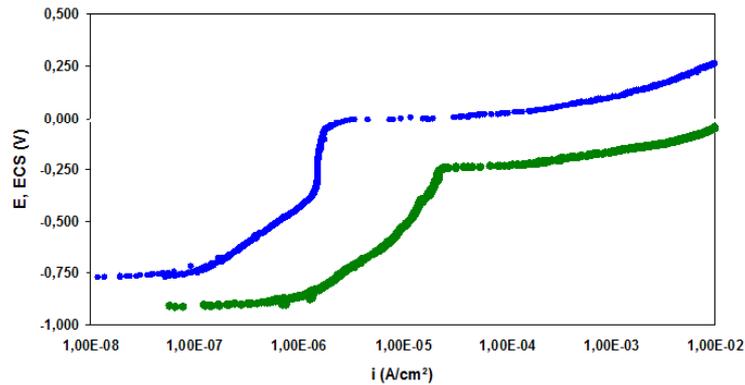


Figura 7. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga de alumínio AA5052 H32: como recebida (azul), e desengraxada em solução comercial de média agressividade (verde). Resultados obtidos após 1 dia em solução 0,5 M Na₂SO₄ com 150 ppm de íons cloreto.

É importante citar que industrialmente o estágio de desengraxe alcalino é usado para remoção de sujidades oleosas, tais como, óleos de estampagem, ceras de polimento, e óleos protetores. O estágio de desengraxe foi utilizado apenas para simular o processo industrial, pois a amostra havia sido previamente limpa em álcool com auxílio de ultrassom. Todavia, este estágio causa ataque do óxido de alumínio e eliminação de algumas inclusões e, conseqüentemente, altera o potencial de corrosão e o potencial de pite da amostra ensaiada.

Na Figura 8 são mostradas curvas típicas de polarização anódica para a liga submetida ao tratamento c (desengraxe seguido de imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico), e submetida ao tratamento d (imersão em solução de hidróxido de sódio). Nota-se para amostras preparadas conforme tratamento c potenciais de pite próximos aos do tratamento d, porém, maiores sobretensões para a quebra do filme passivo e menores densidades de corrente para potenciais acima de -350 mV (ECS). Na região de potenciais entre -350mV e E_{pite} observa-se comportamento típico de material passivo apenas para as amostras tratadas segundo tratamento c. Para as amostras submetidas ao tratamento d observa-se que apesar dos altos valores de potencial de pite, ligeiramente mais nobres aos das amostras referentes ao tratamento c, não é observado comportamento típico de material passivo. Observa-se também potencial de circuito aberto mais nobre que as amostras preparadas conforme tratamento c, indicando presença de grande quantidade de partículas de segunda fase na superfície destas (ricas em ferro) e, conseqüentemente, maior dificuldade na formação de um filme óxido contínuo e protetor sobre a superfície.

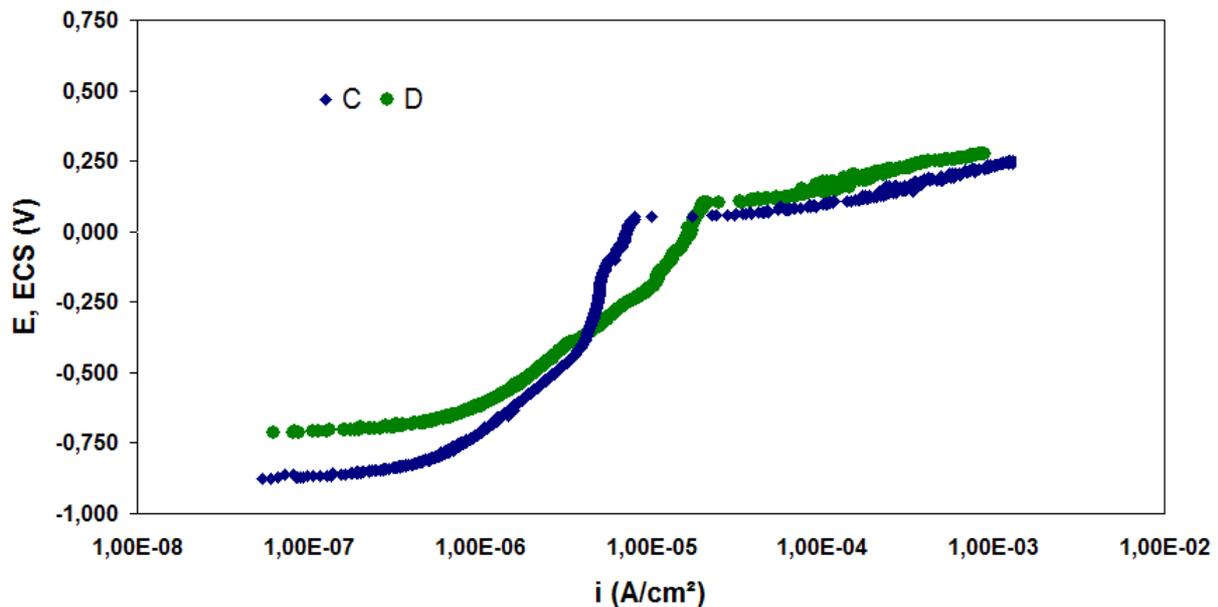


Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga de alumínio AA5052 H32 após desengraxe seguido por ataque ácido (azul), e atacada em solução de hidróxido de sódio (verde). Resultados obtidos após 1 dia em solução 0,5 M Na₂SO₄ com 150 ppm de íons cloreto.

4 CONCLUSÕES

Maior resistência à corrosão por pite para a liga AA5052 H32 foi associada à superfície submetida a desengraxe seguido de ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico em comparação com os demais tratamentos testados. O ataque da liga de alumínio em solução de ácido nítrico e fluorídrico por um lado promoveu a remoção de precipitados de segunda fase, mas, por outro, causou a formação de cavidades superficiais, algumas rasas e outras mais profundas. Embora a remoção parcial de intermetálicos cause o aumento na resistência à corrosão por pite, sugere-se que a possível retenção de agentes corrosivos nas cavidades formadas durante este ataque, possa eventualmente favorecer a quebra do filme óxido formado e ataque localizado. Superfícies tratadas por ataque em solução de hidróxido de sódio apresentaram maior área correspondente a intermetálicos superficiais e, conseqüentemente, aumento do potencial de corrosão, provavelmente devido ao comportamento catódico destes intermetálicos em relação à matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Davis, J. R. (Davis & Associate) – Aluminum and aluminum alloys – ASM Specialty Handbook, 1993.
- 2 Mendoza, A. R., Corvo, F; **Corrosion Science**, v. 42, p.1123, 2000.
- 3 Sowinski, G., Sprowls, D.O, Weathering of Aluminium Alloys, Atmospheric Corrosion, WH Ailor, Ed., John Wiley & Sons, p 297, 1982.
- 4 Pelensky, M.A., Jaworski J.J., Galliccio, A., Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Material, S.K. Coburn, Ed., STP 646, ASTM 1976 p. 58
- 5 Walton, C.J., Sprowls, D.O., Nock Jr., J.A., **Corrosion**, v. 9 - 10, 1953, p 345.
- 6 McGeary, F.L., Englehart, E.T., Ging, P.J., **Mater. Protec.**, v. 6, p. 33, 1967.

- 7 Binger, W.W., Wagner, R.H., Brown R.H., **Corrosion**, v. 9, n. 12, p. 440, 1953
- 8 Mattsen, F., Lindgren, S., Hard-Rolled Aluminium Alloys, Metal Corrosion in the Atmosphere, STP 435, ASTM, 1968, p 240
- 9 Dasquet, J.-P., Caillard, D., Conforto, E., Bonino J. -P., Bes, R.; **Thin Solids Films**, v. 371, p.183, 2000.
- 10 Fünke, W; **JOCCA** v. 9, p. 229, 1985.
- 11 Jin, X. H., Gowers, K. R., Scantlebury, J.D.; **JOCCA** v. 3, p. 78, 1985.
- 12 Wiggle, R. R., Smith, A. G., Petrocelli, J. V.; **J. Paint Technology**, v. 40, n. 519, p. 174, (1968).
- 13 Campestrini, P., van Westing, E. P. M., de Wit, J. H. W., **Eletrochimica ACTA**, v. 46, p. 2553, 2001.
- 14 Campestrini, P., van Westing, E. P. M., de Wit, and J. H. W., **Eletrochimica ACTA**, v. 46, p. 2631, 2001.
- 15 Osborne, J. H., **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 280, 2001.
- 16 Lorin, G.; Phosphating of metals, Finishing Publications LTD., p. 79 – 86, 1974
- 17 Rausch, W.; The phosphating of metals, Finishing Publications LTD., Capitulo 4, p. 173 – 176, 1990
- 18 Fedrizzi, L. Deflorian, F. Bonora, P.L.; **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 969, 1997.
- 19 Palomino, Luis Enrique Morales, Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004
- 20 Ulman, A., Thin Films “Organic thin films and surfaces: directions for the nineties, Volume 20, Academic Press: New York 1995.
- 21 Maege, I.; Jaehne, E.; Henke, A.; Adler, H-J. P.; Bram, C.; Jung, C.; Stratmann, M.; **Process in Organic Coatings**, v. 34, p. 1, 1998.
- 22 Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, I., *5th NACE Latin-American Region Corrosion Congress and 8th Ibero-American Congress of Corrosion and Protection*, Santiago de Chile, (Oct. 2003).
- 23 Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, I., - EIS investigations on Al AA5052H32 alloy surface preparation for self assembly monolayer – 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, EUA – 2004
- 24 Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, I., - Influencia do tratamento de superfície no comportamento eletroquímico da liga de alumínio AA5052H32 sem e com recobrimento com moléculas auto-organizáveis – XIV SIBEE, Teresópolis – RJ – 2004
- 25 Goeminne, G., Terryn, H. and Vereecken, J., **Eletrochimica ACTA**, v. 43, p. 1829, 1998.

PRE-TREATMENT INFLUENCE ON SURFACE CARACTERISTICS AND PITTING RESISTANCE OF AA5052 H32 ¹

Fernando Morais dos Reis ^{2,3}
Isolda Costa ³

Abstract

Alloying elements are usually added to aluminum to improve their mechanical proprieties, however it decreases its corrosion resistance. To improve the corrosion resistance of aluminum and its alloys, surface treatments are often used. The aim of this investigation is to study the influence of some surface treatment, as one step to surface preparation for conversion coating application, on the pitting resistance of the alloy AA5052 H32.

Key-words: AA5052 H32; Surface treatment; Pitting corrosion.

¹ Congress of ABM, 07/25/05 to 07/28/05 - Belo Horizonte

² Chemetall do Brasil Ltda, (fernando_morais@chemetall.com.br)

³ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (icosta@ipen.br)