INTERCORR2008_170

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da nucleação e repassivação de pites na liga de alumínio 2024-T3 por SVET

Fernanda M. Queiroz[1], João P. Torres[2], Alda M. Simões[3] Hercílio G. de Melo[4] Isolda Costa[5]

Abstract

Localized electrochemical techniques have increasingly been used in the past few years for corrosion studies. Among these, the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) is very useful to investigate pitting nucleation and repassivation in aluminum and its alloys, mainly in chloride containing environments. In this study, samples of the AA2024–T3 alloy were tested using the SVET in two conditions, either coupled to Al 99% or uncoupled, in sodium chloride solution.
Coupling of Al 99% and the AA2024–T3 resulted in corrosion protection of the AA2024-T3 alloy, and also delayed crevice corrosion in this alloy. Crevice corrosion was seen on the Al alloy soon after the two materials were disconnected. Pitting nucleation and repassivation was found on the Al 99%, either uncoupled or coupled to the AA2024-T3 alloy, but it was particularly evident when the Al 99% was coupled. The results indicated that SVET is an excellent technique for the investigation of pitting nucleation and repassivation in aluminum alloys.

Resumo:

Nos últimos anos as pesquisas em corrosão têm utilizado cada vez mais técnicas eletroquímicas localizadas para compreensão dos processos corrosivos. Dentre estas técnicas, pode-se citar, a "*Scanning Vibrating Electrode Technique*" (SVET) que pode auxiliar na compreensão da nucleação e repassivação de pites formados nos estágios iniciais da corrosão do alumínio e suas ligas, principalmente em meios contendo cloreto. Neste trabalho, amostras da liga AA2024–T3 foram avaliadas por SVET, individualmente e acopladas galvanicamente com Al 99%, em função do tempo de imersão em solução de cloreto de sódio.
Durante o ensaio com o par acoplado, o Al 99% forneceu proteção catódica à liga AA2024-T3, e retardou a formação de corrosão em frestas que se estabeleceu mediatamente após o desligamento do par. Por outro lado, para o Al 99% ocorreu formação e repassivação dos pites, e estes fenômenos foram dependentes do acoplamento ou não com a liga de alumínio, sendo particularmente observado quando o par galvânico estava ligado. Os resultados mostraram que a SVET pode ser usada para investigar o início dos processos de formação/repassivação de pites em ligas de alumínio.

Palavras-chave: SVET, ligas de alumínio, AA 2024 – T3, corrosão por pite.

Engenheira Química e doutoranda – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Físico e mestrando – INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, UTLISBOA, PORTUGAL
Doutora e Engenheira Química – INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO UTLISBOA, PORTUGAL
Doutor e Engenheiro Químico – ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PhD e Engenheira Química – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Introdução

A técnica de varredura do eletrodo vibrante, mais conhecida por SVET ("Scanning Vibrating Electrode Technique"), começou a ser utilizada em estudos de corrosão no início dos anos 70 do séc. XX. Baseada em variações extremamente pequenas de potencial, que ocorrem em virtude de fluxos de correntes iônicas provocados por reações em superfícies ativas, a SVET permite medir a intensidade destas correntes locais em superfícies metálicas ativas imersas em um eletrólito [1, 2]. Assim, em processos de corrosão, as respostas de SVET são obtidas em função dos íons gerados e dispostos na solução em resultado das reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície quando em contato com o eletrólito.

A susceptibilidade à corrosão localizada associada aos intermetálicos (IMs) presentes na superfície da liga AA2024–T3 é amplamente descrita na literatura [3-7]. No entanto, ainda há controvérsias quanto à influência destes IMs nos processos de corrosão localizada desta liga, principalmente no que se refere à dissolução seletiva dos IMs Al-Cu-Fe-Mn e o papel dos mesmos na corrosão da matriz, além da mudança de comportamento da fase S (Al-Cu-Mg) de anódico para catódico. Tais controvérsias apontam para a necessidade de novos estudos desta liga principalmente utilizando técnicas eletroquímicas localizadas.

Existem vários trabalhos de corrosão que utilizaram SVET para estudar a liga AA2024–T3 [8-12]. Nestes trabalhos, esta técnica foi utilizada para estudo de proteção catódica [8], utilizando pares galvânicos, para estudo do efeito do enriquecimento em cobre da fase S [9], e para simular uma superfície heterogênea [10]. Além destes, pesquisas para emprego de polímeros condutores sobre a liga AA2024 T3 [11] e de revestimentos isentos de cromo [12], também utilizaram tal técnica.

No presente trabalho, a SVET foi utilizada para estudo da liga AA2024 – T3, acoplada e sem acoplamento galvânico com o alumínio 99%, em solução de cloreto de sódio, visando observar a nucleação e a repassivação de pites nos dois materiais.

Experimental

Os materiais utilizados foram a liga AA2024 – T3, fornecida pela Alcoa, com espessura de (1,998 ± 0,005) mm e o alumínio com 99% de pureza, espessura de 1 mm adquirido da Goodfellow sob o código Al000700[1]. A composição da liga AA2024–T3 é descrita na Tabela 1.

Amostras com 10 mm de comprimento foram cortadas dos dois materiais e embutidas em resina epóxi, como mostra a Figura 1. Fios de cobre foram conectados aos dois metais permitindo o acoplamento e desacoplamento galvânico destes durante as varreduras.

A superfície dos eletrodos foi lixada e polida até acabamento com pasta de diamante de 1 μm. Ao final do polimento, os eletrodos eram imersos em etanol P.A. e submetidos à limpeza em limpador ultrassônico por um período de 10 minutos, quando eram retirados e secados com ar comprimido.

Após o polimento e secagem, a zona a estudar foi delimitada com fita adesiva, deixando uma área exposta de 2 x 2 mm^2. Uma vez que as espessuras dos metais eram diferentes, o posicionamento da fita adesiva foi feito de forma a ter áreas equivalentes para os dois materiais. A área total varrida foi de 4 x 4 mm^2.

[1] Informações sobre o material podem ser obtidas com o seu código acessando: www.goodfellow.com

A solução utilizada foi cloreto de sódio (NaCl) na concentração 1 mM e esta foi mantida sob condição de aeração natural durante todos os ensaios.

Tabela 1 – Composição da liga de AA2024-T3 em estudo.

Elemento	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn
% massa	4,06 ± 0,001	1,771 ± 0,011	0,626 ± 0,003	0,163 ± 0,003	0,106 ± 0,001	0,019 ± 0,001

% de alumínio é o balanço para 100%

Os ensaios que utilizaram SVET foram realizados nos Laboratórios do Grupo de Estudo de Corrosão e Efeitos Ambientais do Instituto Superior Técnico de Lisboa (GECEA/IST/Lisboa). O equipamento utilizado é composto por um sistema de motores para deslocamento CMC4, um sistema de captura de imagens VZS1, um amplificador e pré − amplificador. Todos os comandos eram controlados pelo *software Automated Scanning Electrode Technique* - ASET 2.0. Os eletrodos utilizados nas medições eram de aço inoxidável e eram platinizados antes de cada medição.

O reservatório para adição da solução foi montado contornando a resina utilizada como suporte para as amostras, com fita adesiva, como ilustra a Figura 2. O volume da solução neste reservatório era de cerca de 8 mL. Nesta mesma Figura é possível observar o eletrodo vibrante, o eletrodo de referência e o contra eletrodo [2].

Resultados e discussão

Microestrutura da liga AA2024 – T3

Para a compreensão dos processos de corrosão que ocorrem na liga AA2024 – T3 é necessário conhecer sua microestrutura. A Figura 3 apresenta uma micrografia da superfície da liga utilizada neste trabalho obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nela é possível observar uma grande quantidade de IMs, distribuídos por toda a superfície. Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) constatou a presença de dois tipos de IMs, sendo parte composta por Al-Cu-Mn-Fe-(Si), com formato irregular e dimensões de até 10 μm, identificados neste estudo como (1), e parte composta por Al-Cu-Mg (fase S), com formato arredondado e dimensões máximas da ordem de 5 μm, identificados como (2). É importante ressaltar que análises por MEV de outras amostras do mesmo lote desta liga, apresentaram IMs compostos por Al-Cu-Mn-Fe-(Si) com até 20 μm. As dimensões e formatos encontrados para os dois tipos de IMs estão de acordo com o descrito na literatura [4,13-15].

O inicio do processo de corrosão por pite da liga AA2024 – T3 é atribuído à presença destes IMs, principalmente à fase S, que é a mais estudada na literatura [13,15-19].

Em estudos realizados em nosso laboratório, que serão apresentados em trabalhos futuros, amostras de AA2024 – T3 analisadas por MEV e EDS após imersão em solução de cloreto de sódio 1 mM, indicaram que o comportamento de corrosão destes IMs é bastante heterogêneo, principalmente dos IMs compostos de Al-Cu-Mn-Fe. Dependendo da região analisada e do tempo de imersão em solução de cloreto de baixa concentração, foi observado que em uma mesma amostra alguns IMs apresentavam corrosão, enquanto outros, não.

"Scanning Vibrating Electrode Technique" – (SVET)

A observação por MEV e análise por EDS da liga AA2024–T3 nem sempre permitem detectar a corrosão nos primeiros minutos de imersão. Assim, o uso de técnicas eletroquímicas localizadas que detectam as transformações na superfície nos primeiros minutos de imersão são de grande interesse no estudo desta liga. No caso da SVET, intensidades de correntes locais da ordem de nA são medidas durante o ensaio e logo nos primeiros minutos de contato com o eletrólito. Para a liga AA2024–T3, a literatura cita que a corrosão pode ter início em tempos inferiores a 5 minutos [20], o que torna o uso da SVET de grande importância para acompanhamento do inicio destes processos.

Uma vez que a superfície da liga AA2024–T3 é muito ativa, o comportamento de corrosão desta foi investigado em duas condições, a saber, liga acoplada galvanicamente com Al 99% e liga desacoplada, visando detectar as correntes geradas logo no início dos processos de corrosão.

Nos mapas de SVET apresentados neste trabalho, as regiões com tonalidades de azul representam correntes catódicas, enquanto que as regiões com tonalidades que variam de amarelo a vermelho representam as correntes anódicas. As áreas verdes indicam correntes próximas de zero. Para melhor compreensão destes mapas, a Figura 4 apresenta o detalhamento de um deles, juntamente com a imagem da superfície da amostra, ambos obtidos após 20 minutos de imersão. As setas observadas sobre a imagem da Figura 4 (a) representam as correntes anódicas (setas vermelhas) e catódicas (setas azuis) geradas na superfície. Na Figura 4 (b), pode-se observar, além de regiões anódicas e catódicas, uma malha de pontos vermelhos sobrepostos ao mapa que indicam as linhas de medição durante o ensaio. A Figura 4 (c) resulta do tratamento dos dados obtidos para a linha indicada no mapa da figura 4 (b). Este tipo de tratamento permite acompanhar a evolução das correntes em uma linha com o tempo de ensaio. A associação das duas imagens e o tratamento dos dados em linha permite identificar e correlacionar as correntes dos mapas aos locais onde estão sendo geradas na amostra.

A Figura 5 apresenta os mapas obtidos por SVET, com intervalos de 15 minutos, para o par AA2024–T3 e Al 99% acoplado galvanicamente. O mapa inicial foi obtido após 5 minutos de imersão e o par permaneceu acoplado até 1 hora e 35 minutos de imersão, quando o último mapa nessa condição foi registrado.

Analisando os mapas da Figura 5 é possível constatar que logo nos primeiros minutos de imersão a liga AA2024–T3 apresenta-se catódica (região com coloração azul) em relação ao Al 99% e mantém-se nesta condição enquanto o par esteve acoplado. Simultaneamente, correntes anódicas são observadas na região que representa o Al 99%. Esse comportamento é explicado pela presença de cobre em teores de cerca de 4% na liga AA2024–T3 (ver Tabela 1), o que causa um potencial maior para esta liga em relação ao do Al 99%. Como descrito anteriormente, sendo a superfície da liga AA2024–T3 muito ativa, a intenção de estudar o par acoplado em eletrólito de baixa concentração de cloreto era observar a nucleação dos pites em sua superfície e acompanhar com o tempo de imersão a evolução destes pites ou sua repassivação. No entanto, o acoplamento do Al 99% à liga AA2024–T3, causou a proteção catódica da liga até 1 hora e 35 minutos de imersão, quando o par foi desacoplado.

Considerando que a liga AA2024-T3 atuou como catodo no par galvânico, durante toda a análise, o uso da SVET no estudo de nucleação e repassivação dos pites tornou-se viável pela observação do comportamento do Al 99%, como será descrito a seguir. O estudo

da nucleação e repassivação de pites na liga AA2024-T3 foi realizado adotando-se outro arranjo experimental e os resultados serão apresentados em trabalhos futuros.

A Figura 5 mostra que a intensidade das correntes anódicas na superfície do Al 99% variou durante todo o tempo de imersão, bem como o local de origem das mesmas. Sendo os pontos vermelhos nos mapas uma referência das linhas de medição feitas pela SVET, foi possível localizar os pites formados, acompanhar sua evolução e possível repassivação.

Após 5 minutos de imersão, alguns pontos se estabeleceram nos mapas de SVET indicando a nucleação de pites. O acompanhamento da evolução dos quadros que limitam as regiões mais ativas em cada mapa permite concluir que, de um modo geral, os pontos referentes aos possíveis pites na superfície do Al 99% sofreram as seguintes alterações com o tempo de imersão na solução de NaCl 1 mM:

- ✓ desaparecem e voltam a aparecer no mesmo local ao longo da imersão (mapas para 5, 20 e 35 minutos de imersão);
- ✓ desaparecem definitivamente enquanto outros se tornam mais ativos em outras regiões (mapas par 5 e 20 minutos, 35 e 50 minutos e mapas para 1 h e 5 minutos e 1 h e 20 minutos de imersão); ou,
- ✓ desaparecem definitivamente com o tempo de imersão (mapas após 35 e 50 minutos e mapas após 1 h e 20 minutos e 1 h e 35 minutos de imersão).

Estes três comportamentos indicam que durante a imersão ocorreu formação de pites onde as correntes anódicas locais eram mais altas; tentativa de repassivação de alguns pites, quando as correntes diminuíram e em alguns pontos chegaram quase a zero; reativação de pites, quando estes mesmos pontos da superfície voltaram a apresentar correntes altas no decorrer do ensaio; e, finalmente, repassivação definitiva de alguns pites. Os resultados indicaram, portanto, que a SVET é uma técnica importante para estudo de nucleação e repassivação de pites no alumínio e suas ligas.

Uma vez que o Al 99% acoplado galvanicamente à liga AA2024-T3 atuou como anodo durante todo o tempo de imersão, a nucleação dos pites pode ter ocorrido mais rapidamente e com valores de corrente possivelmente mais altos do que seriam esperados se estivesse desacoplado. Para investigar se isto de fato ocorria, o eletrodo de Al 99% foi desacoplado e estudado por SVET no meio de cloreto, em função do tempo de imersão. A Figura 6 apresenta os mapas obtidos entre 1 hora e 50 minutos e 3 horas e 5 minutos de imersão, período em que o par galvânico foi desacoplado.

Após desacoplamento, um pico de corrente anódica foi observado em um dos cantos da janela aberta na fita adesiva para exposição da liga AA2024-T3 ao eletrólito. A localização destas correntes indicou a ocorrência de corrosão em fresta. A liga AA2024-T3 é muito susceptível a este tipo de corrosão, o que requer muito cuidado na montagem dos eletrodos de trabalho preparados para seu estudo [10].

Em outro ensaio realizado nas mesmas condições das adotadas neste trabalho, porém com a liga AA2024-T3 e o Al 99% desacoplados, a corrosão em fresta se estabeleceu logo nos primeiros minutos de imersão e progrediu até que a liga fosse acoplado ao Al 99%. A partir do acoplamento, as correntes anódicas na região de frestas na liga diminuíram gradativamente, porém não se extinguiram com o tempo de ensaio.

Conclusões

O acoplamento galvânico do Al 99% à liga AA2024-T3 resultou na proteção catódica da liga durante todo o período em que o par esteve acoplado. Embora o arranjo adotado tenha impedido o estudo de nucleação e repassivação de pites na superfície da liga foi possível observar a nucleação, evolução e repassivação de pites sobre o Al 99%. Após desacoplamento galvânico, a liga AA2024-T3 passou a sofrer corrosão em fresta, em virtude do arranjo experimental adotado, o que dificultou o estudo de nucleação e repassivação de pites sobre esta liga.

A SVET mostrou-se uma importante técnica para o estudo da nucleação e repassivação de pites no alumínio e suas ligas.

Referências bibliográficas

1. Bastos, A. A. C. Estudo electroquímico do efeito da deformação mecânica no desempenho anticorrosivo da banda pré-pintada. 2005. p. 69-70. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Superior técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2005.
2. Bastos, A. A. C. SVET – SCANNING VIBRATING ELECTRODE TECHNIQUE, **Manual de utilização traduzido para português**. V1.0/AACB03062002. 65 p.. Lisboa. 2002.
3. Guillaumin, V., Mankowski, G., Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion. Science**, v. 41, n. 3, p. 421-438, 1998.
4. Liao, C.-M., Olive, J.M., Gao, M., Wei, R.P.,In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024. **Corrosion,** v. 54, n. 6, p. 451-458, 1998.
5. Blanc, C., Gastaud ,S., Mankowski, G., Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminium alloy in nitrate solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 8, p. B396-B404, 2003.
6. Szklarska-Smialowska, Z., Pitting corrosion of aluminium. **Corrosion. Science**, v. 41, n. 9, p. 1743-1767, 1999.
7. Obispo, H.M., Murr, L.E., Arrowood, R.M., Trillo, E.A., Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions. **Journal of Material Science**, v. 35, n. 14, p. 3479-3495, 2000.
8. Simões, A.M., Battocchi, D., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. **Corrosion Science**, v. 49, n. 10, p. 3838-3849, 2007.
9. Aldykewicz Jr, A.J., Isaacs, H.S., Davenport, A.J., The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum copper alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v.142, n. 10, p. 3342-3350, 1995.
10. Battocchi, D., He, J., Bierwagen, G.P., Tallman, D.E., Emulation and study of the corrosion behavior of Al alloy 2024-T3 using a wire beam electrode (WBE) in conjunction with scanning vibrating electrode technique (SVET)**. Corrosion. Science**, v. 47, n. 5, p. 1165-1176, 2004.
11. He, J., Gelling, V.J., Tallman, D.E., Battocchi, D., Bierwagen, G.P., Wallace, G.G., Conducting polymers and corrosion III. A scanning vibrating electrode study of poly (3-octyl-pyrrole) on steel and aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, v. 147, n. 10, p. 3667-3672, 2000.
12. He, J., Gelling, V.J., Tallman, D.E., Battocchi, D., Bierwagen, G.P., A scanning vibrating electrode study of chromated-epoxy primer on steel an aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, v. 147, n. 10, p.3661-3666, 2000.

13. Buchheit, R.G., Grant, R.P., Hlava, P.F., McKenzie, B., Zender, G.L., Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. **Journal of Electrochemical Society**, v.144, n. 8, p. 2621-2628, 1997.
14. Schmutz, P., Frankel, G.S., Characterizatio of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n. 7, p. 2285-2295, 1998.
15. Buchheit, R.G., Boger, R.K., Carroll, M.C., Leard, R.M., Paglia, C., Searles, J.L.,The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys. **JOM**, v. 53, n. 7, p. 29-33, 2001.
16. Leard, R.R., Buchheit, R.G., Electrochemical characterization of copper-bearing intermetallic compounds and localized corrosion of Al-Cu-Mg-Mn alloy 2024. **Material Science Forum**, v. 396-402, p. 1491-1496, 2002.
17. Buchheit, R.G., **Material Science Forum**, The electrochemistry of θ (Al_2Cu), S (Al_2CuMg) and T_1 (Al_2CuLi) and localized corrosion and environment assisted cracking in high strength Al alloys. v. 331-337, p. 1641-1646, 2000.
18. Buchheit, R.G., Montes, L.P., Martinez, M.A., Michael, J., Hlava, The electrochemical characteristics of bulk synthesized Al_2CuMg. **Journal of Electrochemichal Society**, v.146, n. 12, p. 4424-4428, 1999.
19. Buchheit, R.G., Martinez, M.A., Montes, L.P., Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. **Journal of Electrochemical Society**, v.147, n. 1, p. 119-124, 2000.
20. Schmutz, P., Frankel, G.S., Corrosion study of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy and in situ atomic force microscopy scratching. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n. 7, p. 2295-2306, 1998.

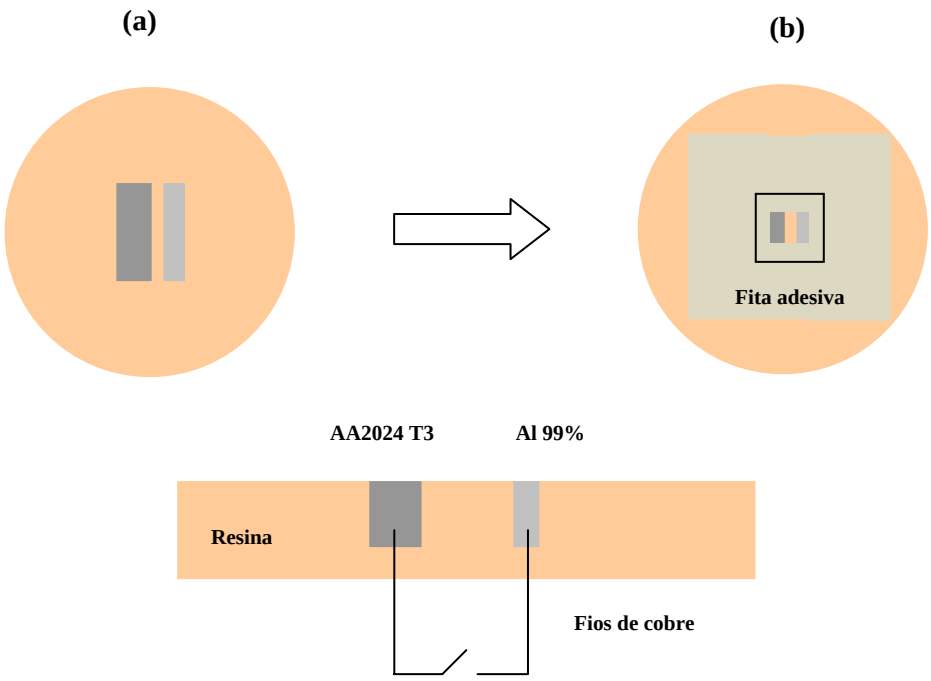


Figura 1 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios com SVET: (a) vista superior dos metais embutidos em resina; (b) detalhe da área delimitada com fita adesiva, (2 x 2) mm^2 e da área varrida, (4 x 4) mm^2. As medidas não estão em escala.

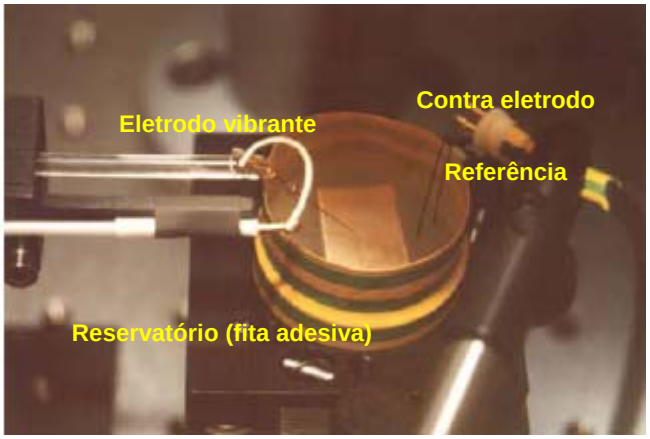


Figura 2 – Imagem de uma amostra já posicionada para análise com SVET. Observa-se o eletrodo vibrante, o eletrodo de referência e contra eletrodo, além do reservatório delimitado com fita adesiva.

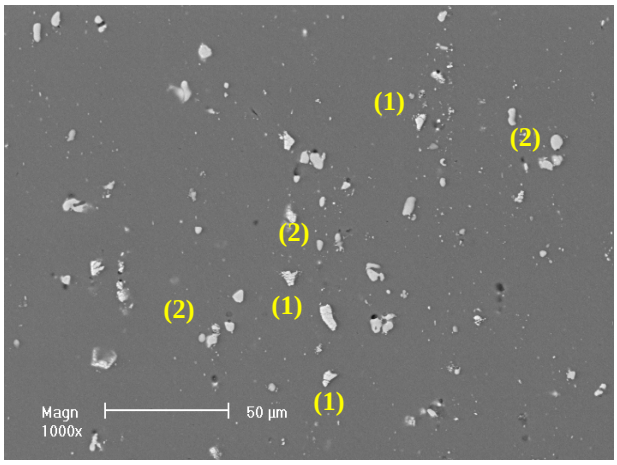


Figura 3 – Micrografia da superfície de amostra da liga AA 2024 – T3, polida até pasta de diamante de 1 µm. IMs compostos por Al-Cu-Mn-Fe-(Si) são indicados por (1) e os compostos por Al-Cu-Mg (fase S), por (2).

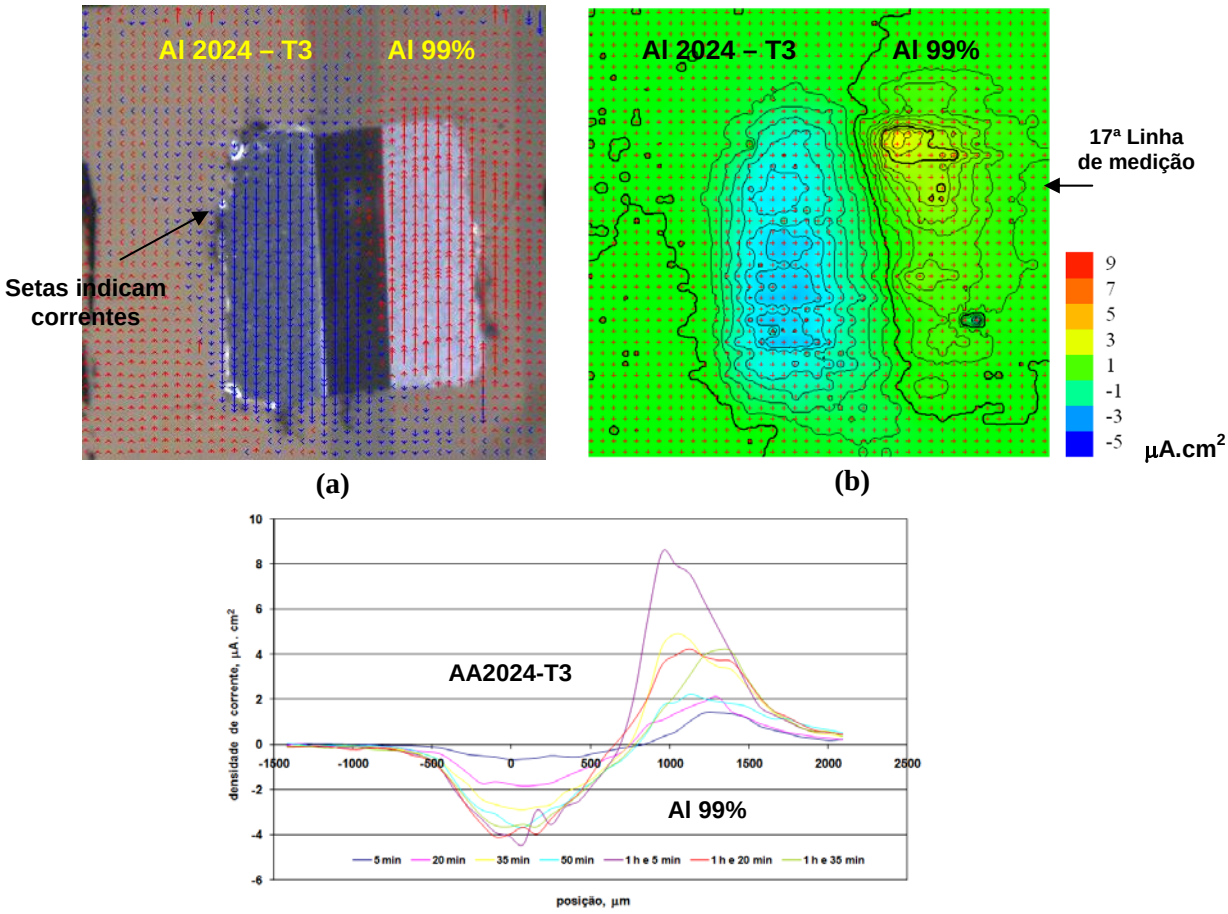
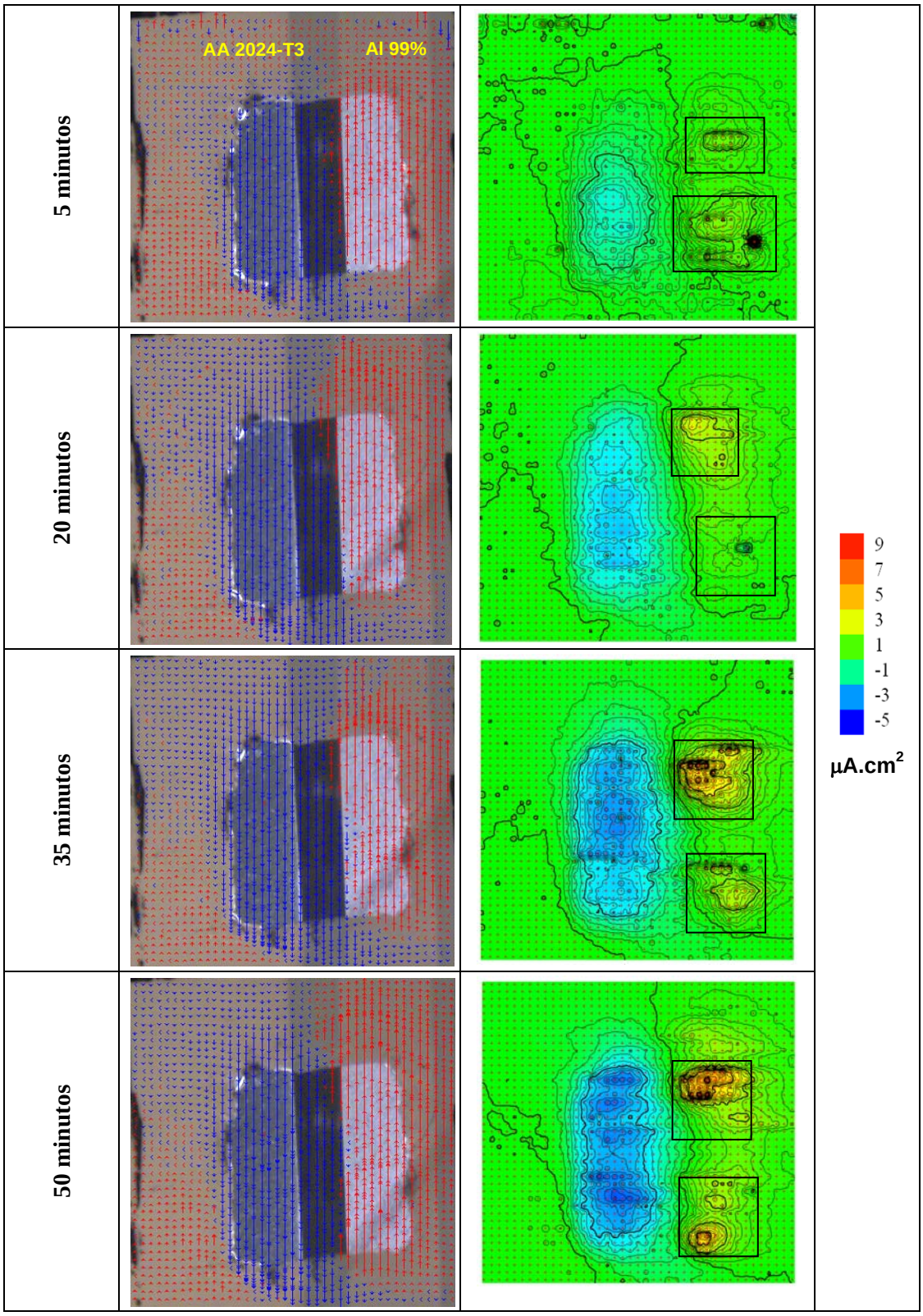


Figura 4 – Imagem e mapa do par galvânico AA2024 T3/Al 99%, obtidos por SVET, após 20 minutos de imersão em NaCl 1 mM. As setas na foto indicam as correntes anódicas (vermelhas) e catódicas (azuis). Os pontos vermelhos no mapa indicam onde as leituras de corrente foram realizadas. A figura (c) mostra a evolução dos valores de corrente com o tempo para a linha indicada em (b).



Continua...

continuação.

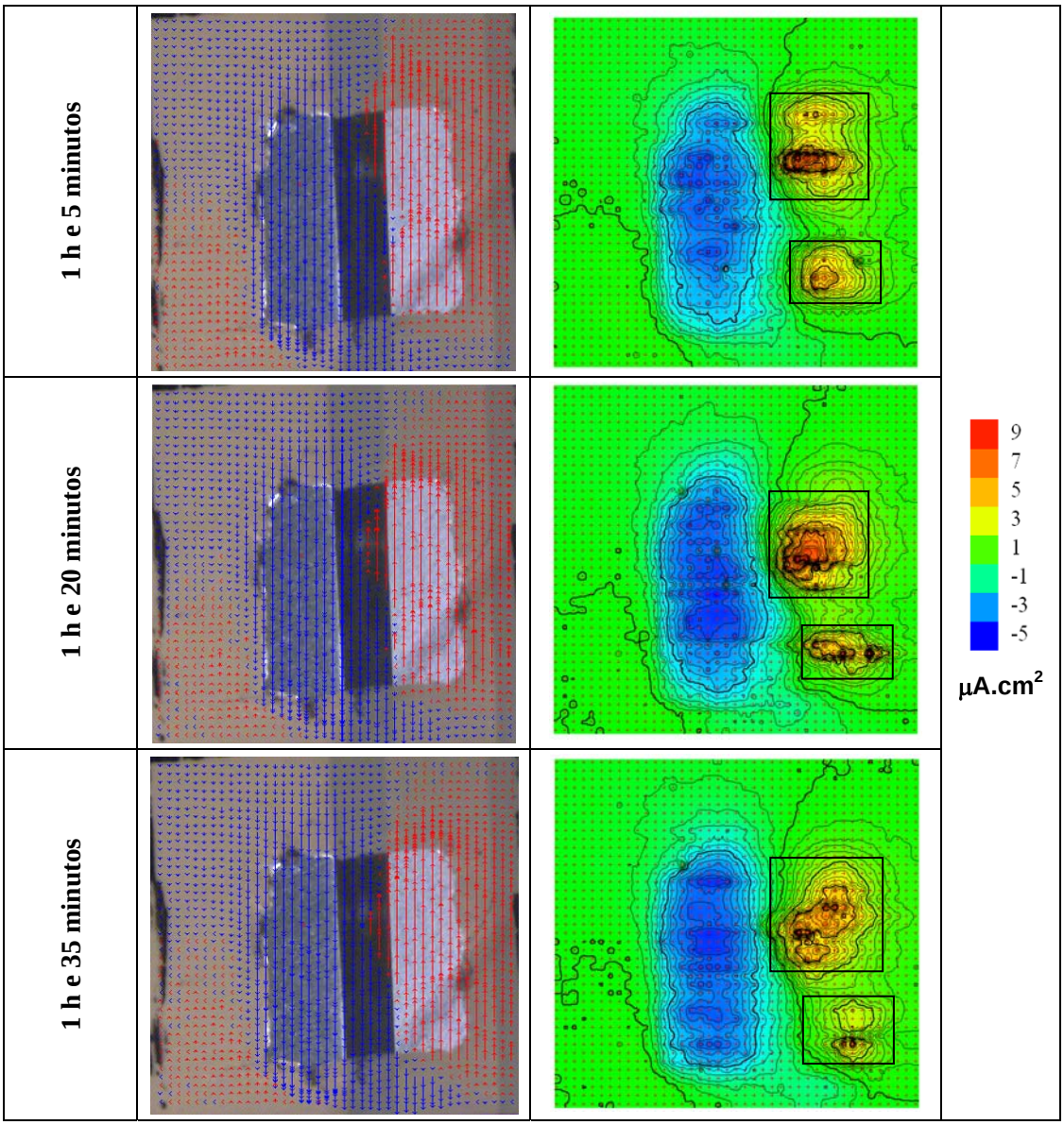
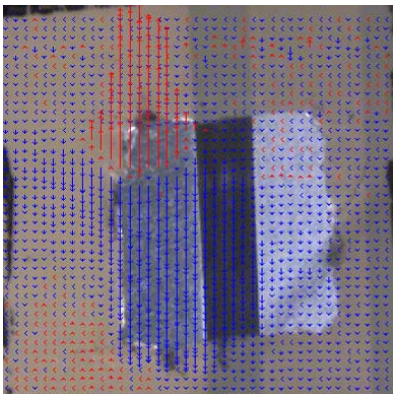
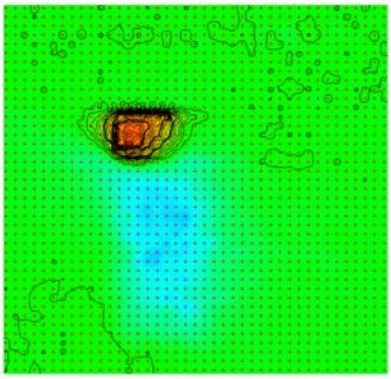
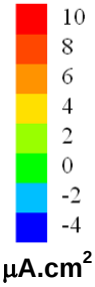
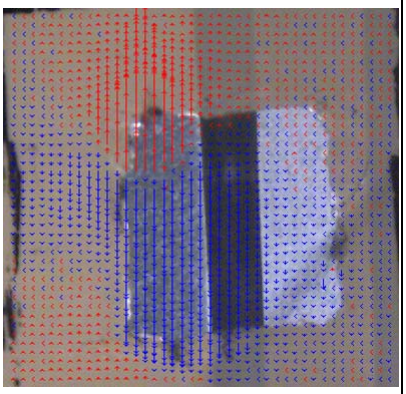
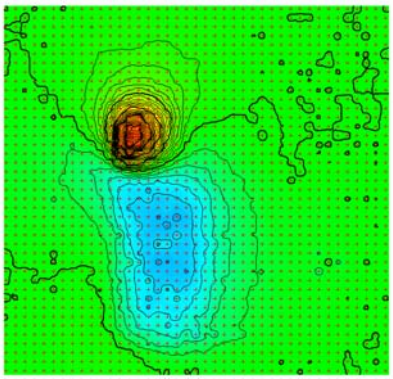
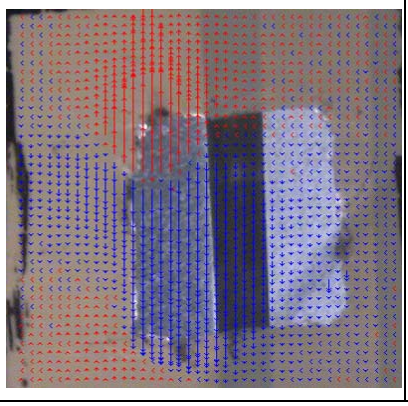
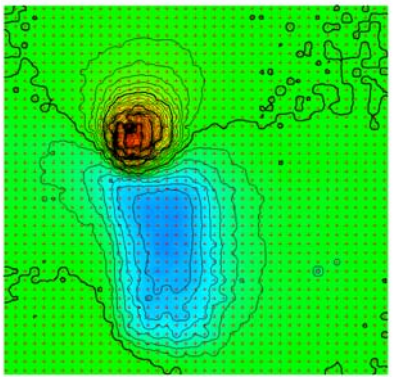


Figura 5 – Mapas obtidos por SVET e imagens correspondentes aos mapas para a liga AA2024-T3 acoplada galvanicamente a Al 99%.

1 h e 50 min			
2 horas e 5 min			
2 horas e 20 min			

Continua...

continuação.

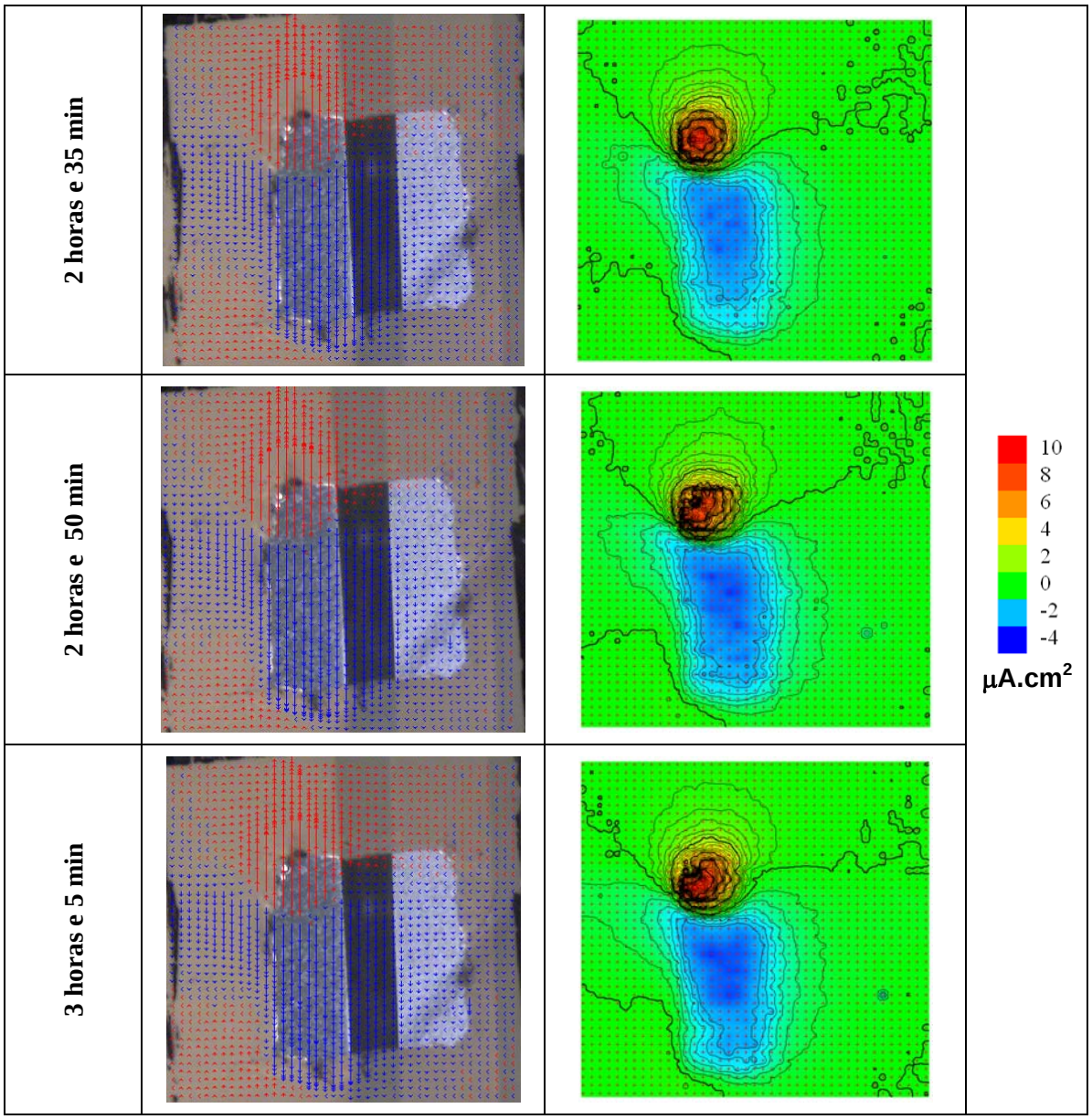


Figura 6 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas correntes obtidos por SVET para o par AA2024 T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente.