
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da adição de íons cloretos na resistência à corrosão da liga AA1050 em soluções contendo sulfato

¹Guilherme dos Santos Vacchi, ²Guilherme Koga, ³Carlos Alberto Della Rovere

Abstract

The corrosion resistance of AA1050 alloy was analyzed in sulfate solutions containing different concentrations of chloride ions through optical microscopy, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. The addition of chloride ions promoted a reduction in pite potential. This fact was related to the greater aggressiveness of solutions containing chloride ions. The solutions of 1 Mol / L Na₂SO₄ and 1 Mol / L Na₂SO₄ + 0,01 Mol NaCl had no pitting potential. The electrochemical impedance curves showed the presence of two relationship processes, one at high frequency and the other at low frequency. This fact was related. The phenomena at high frequencies to the phenomena at the passive film / electrolyte interface, while low frequency processes can be attributed to the passive film formed on the surface of the aluminum alloy. Addition of 0.6 Mol / L in solutions of 1 Mol / L promoted a 41% reduction in polarization resistance observed in EIS curves. The film formed in the solution of 1 Mol / L and 0,6 Mol / L presented the least protective character.

Keywords: Electrochemical Impedance, Commercially Pure Aluminum, Inhibitors, Chloride Ions, Sulphate Ions

Resumo

A resistência à corrosão da liga AA1050 foi analisada em soluções sulfatadas contendo diferentes concentrações de íons cloreto através de microscopia ótica, polarização potenciodinâmica e Impedância eletroquímica. A adição de íons cloreto promoveu uma redução no potencial de pite. Este fato foi relacionado com a maior agressividade das soluções. As soluções de 1 Mol/L Na₂SO₄ e 1 Mol/L Na₂SO₄ + 0,01 Mol/L NaCl não apresentaram potencial de pite. As curvas de impedância eletroquímica mostraram a presença de dois processos de relaxação, uma em alta frequência e outro em baixa frequência. Os fenômenos que ocorrem à altas frequências foram relacionados aos fenômenos na interface filme passivo/eletrolito, enquanto os processos à baixas frequências podem ser atribuídos ao filme passivo formado na superfície da liga de alumínio. A adição de 0,6 Mol/L em soluções de 1 Mol/L promoveu uma redução de 41 % na resistência à polarização observado nas curvas de EIS. O filme formado na solução de 1 Mol/L e 0,6 Mol/L apresentou o caráter menos protetor.

¹ Doutorando, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

² Doutor, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

³ Professor - Doutor, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Palavras-chave: Impedância eletroquímica, Alumínio comercialmente puro, Inibidores, Íons Cloreto, Íons Sulfato

Introdução

Ligas de alumínio são amplamente utilizadas em diversas áreas de indústria de transportes, devido a sua elevada resistência específica, que é a relação entre peso e resistência mecânica (1). Além disso, a resistência à corrosão é uma outra propriedade importante para prever o tempo de vida de uma componente. A resistência à corrosão das ligas de alumínio é proveniente de um filme passivo estável de Al_2O_3 que dificulta que as reações anódicas e catódicas aconteçam (2). Entretanto a presença de íons cloreto (Cl^-) no ambiente favorece a quebra deste filme passivo localmente, resultando em uma corrosão por pites. Esta quebra é resultado da incorporação destes íons no filme passivo, que reduz o pH localmente, acelerando as reações anódicas e favorecendo a corrosão localizada (3). No entanto, a literatura mostra que a adição de íons sulfato promove uma redução no efeito dos íons cloreto na nucleação dos pites (4), (5). Este fato está relacionado com a maior mobilidade que estes íons possuem de incorporar no filme passivo, retardando a incorporação dos íons cloreto e a quebra do filme passivo. No entanto, a literatura é escassa quanto ao efeito da variação da concentração de íons cloreto no filme passivo em soluções contendo sulfato. Desta maneira, o efeito de diferentes concentrações de íons cloreto em soluções de sulfato foram investigadas usando microscopia ótica, curvas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

Metodologia

Neste trabalho foi utilizada uma liga de alumínio AA1050, obtida por processo TRC (twin roll caster), cedidas pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). A Tabela 1 apresenta a composição química nominal da liga AA1050 (fornecido pela CBA). O material foi recebido na forma de chapa com 8 mm de espessura. Para a caracterização microestrutural e realização dos testes eletroquímicos foram utilizados corpos de prova com dimensões de 20 mm por 20 mm por mm de espessura.

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio (% em peso).

Material	Elemento (% em peso)				
	Al	Si	Fe	Cu	Ti
AA1050	99.58	0.086	0.28	0.002	0.028

Os corpos de prova utilizados para a caracterização microestrutural foram cuidadosamente lixados até granulação 1500, polidos com suspensão de alumina 1,0 μm e atacados de maneira eletrolítica com o reagente Barker's (5 mL de HBF_4 em 200 mL H_2O) à 20 V por 240 s. As microestruturas resultantes foram observadas em microscópio ótico (MO) com luz polarizada.

A resistência à corrosão localizada foi avaliada através de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Os corpos de prova utilizados nestes ensaios foram os mesmos

caracterizados anteriormente. Estes foram novamente lixados até granulação 600, lavados em água destilada e imersos na solução de ensaio. As soluções utilizadas foram: 1 Mol/L de NaSO_4 , 1 Mol/L de Na_2SO_4 + 0,001 Mol/L de NaCl , 1 Mol/L de NaSO_4 + 0,01 Mol/L de NaCl , 1 Mol/L de NaSO_4 + 3,5% de NaCl (0,6 Mol/L). Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica plana de três eletrodos, com área de exposição de $0,215 \text{ cm}^2$ (0,523 cm de diâmetro). Foi utilizado um contra-eletródo de platina (área $>5 \text{ cm}^2$) e um eletródo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Neste tipo de célula eletroquímica, o corpo de prova deve estar plano e um recipiente vazio é fixado através de porcas e arruelas na superfície do corpo de prova. Foi utilizado um O-ring para evitar vazamentos de solução e riscos na superfície durante a montagem da célula. A Figura 1 mostra a célula utilizada nos ensaios eletroquímicos. Os testes de impedância eletroquímica iniciaram após 60 min de circuito aberto. O potencial utilizado foi o potencial de circuito aberto e as frequência foram de 0.01 Hz até 100 kHz com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e a taxa de aquisição foi de 10 pontos por década. Os resultados de EIS foram obtidos após a média de pelo menos três medidas independentes. Os testes de polarização começaram após 30 min de circuito aberto com 100 mV abaixo do E (OC) e terminou após 1 V acima ou imediatamente após o potencial de pite ser atingido, para evitar um ataque corrosivo mais intenso. Os resultados foram analisados no software Gamry Echem Analyst.

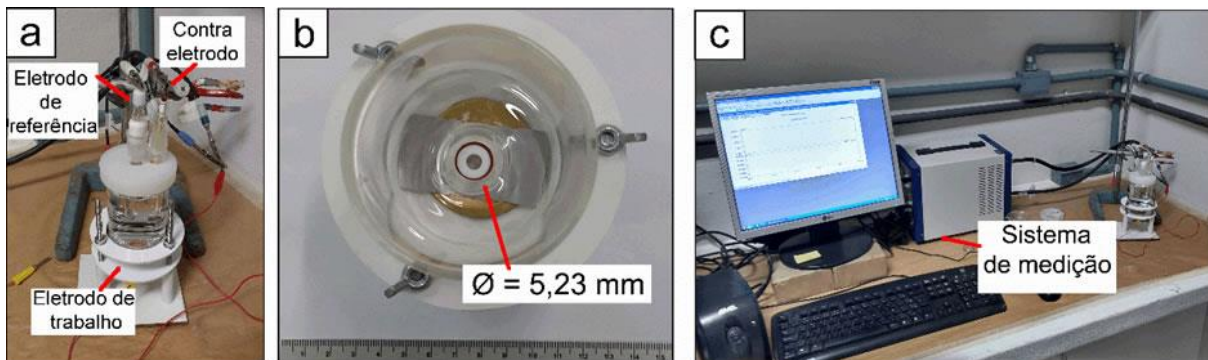


Figura 1 - Sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos: (a) Célula eletroquímica; (b) Área de exposição; (c) Sistema de medição.

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta a microestrutura da liga AA1050. Nesta figura, foi possível observar uma microestrutura típica de uma liga de alumínio desta série.

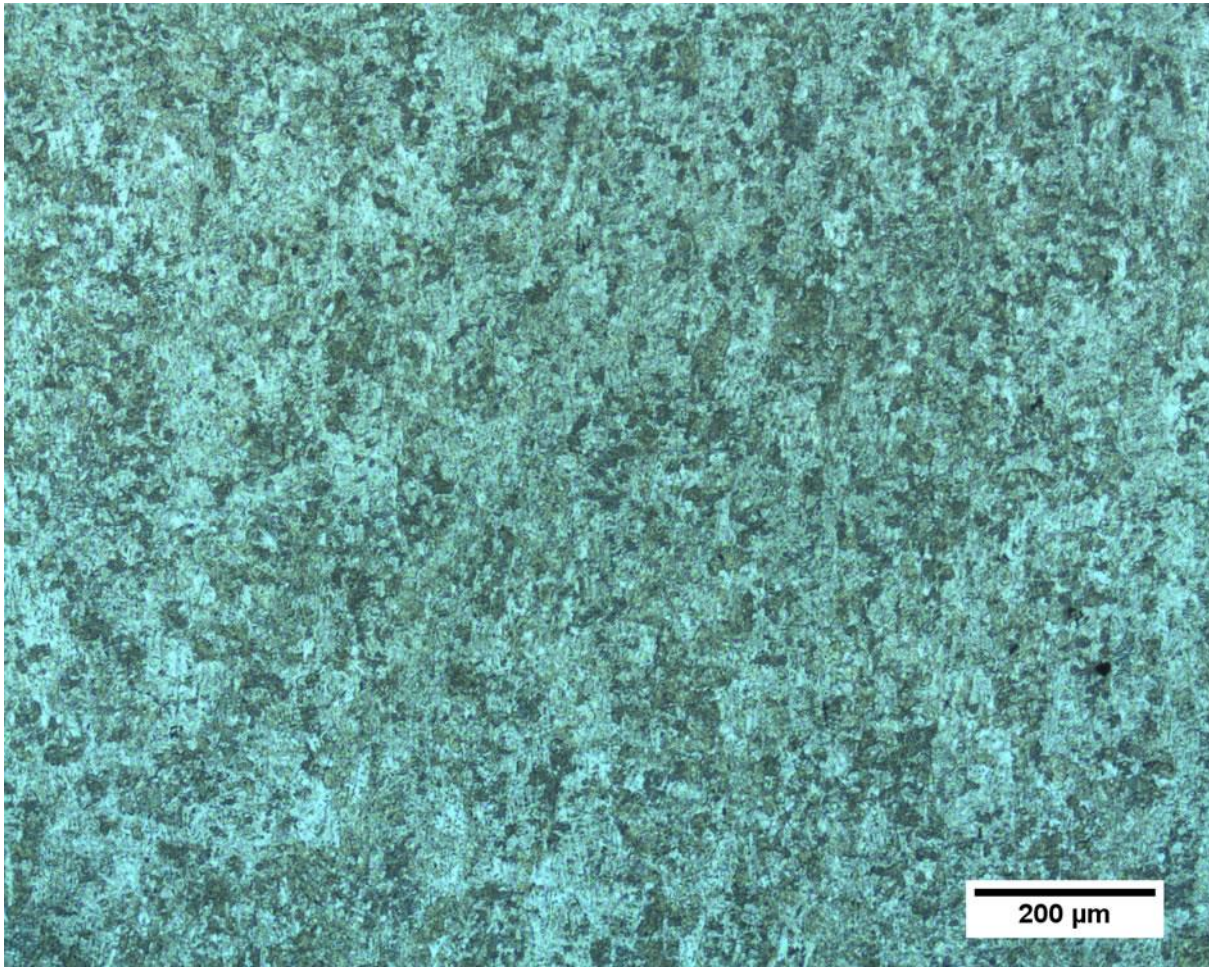


Figura 2 - Microscopia ótica da liga AA1050 após ataque com reagente Barker's por 240 s à 20 V.

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 obtidos em diferentes soluções e a Tabela 2 mostra os resultados obtidos para potencial de corrosão e potencial de pite. Nota-se que nas soluções de 1 Mol/L de Na_2SO_4 e 1 Mol/L de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ Mol/L de NaCl não foi observado a quebra do filme passivo, ou seja, não apresentou um potencial de pite. Este fato já era esperado pelo forte caráter inibidor do Na_2SO_4 , que incorpora rapidamente na camada do filme passivo, promovendo um aumento no potencial de pite nas ligas de alumínio (5), (6). No entanto, o potencial de pite foi observado após a adição de 0,1 Mol/L de NaCl e 3,5% de NaCl (0,6 Mol/L de NaCl), devido ao aumento da agressividade da solução. O E (pite) encontrado na solução de 1 Mol/L de Na_2SO_4 e 0,1 Mol/L de NaCl foi de $19 \text{ mV} \pm 128 \text{ mV}$ e em 3,5% de NaCl apresentou E (pite) de $-325 \text{ mV} \pm 112 \text{ mV}$. É possível observar que com o aumento da concentração de íons cloreto, temos uma aceleração no processo de corrosão e uma desestabilização mais rápida do filme passivo, reduzindo o E (pite) (7). No entanto, este aumento na concentração não afetou o potencial de corrosão, que se manteve muito próximo entre todas as soluções de 1 Mol/L de Na_2SO_4 , contendo ou não íons cloreto. Este fato mostra que o efeito dos íons cloreto nas concentrações utilizadas durante o estudo não alterou significativamente este potencial, que pode estar relacionado com a adsorção mais rápido dos íons sulfato na formação do filme passivo. Este fato corrobora com os resultados observado por Deng et al (8) para uma liga inoxidável 316 em soluções salinas com adições de íons sulfatos.

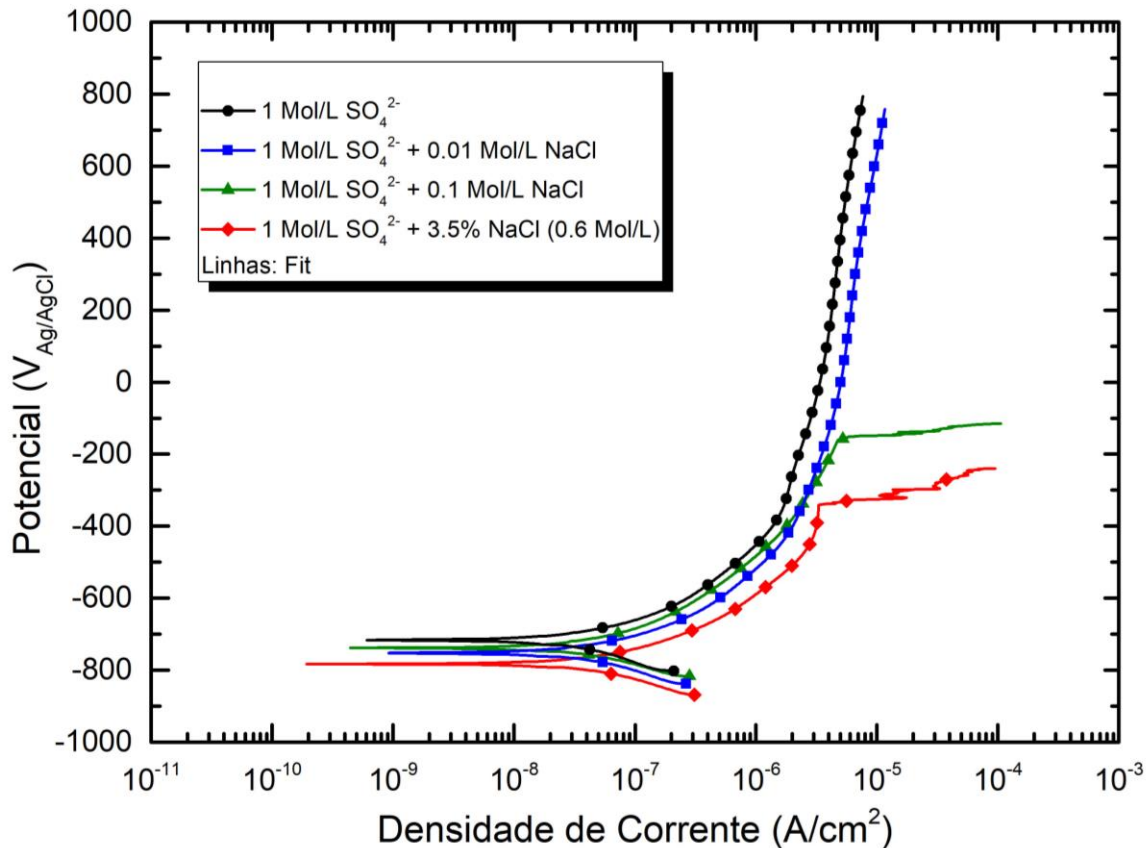


Figura 3 - Polarização potenciodinâmica obtidos para a liga de alumínio AA1050 em diferentes soluções.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos da liga AA1050 em diferentes soluções obtidas das curvas de polarização potenciodinâmica.

Solução	E (corr) (mV)	E (pite) (mV)
1 Mol/L de NaSO ₄	-708 ± 47	---
1 Mol/L de NaSO ₄ + 0,01 Mol/L de NaCl	-739 ± 22	---
1 Mol/L de NaSO ₄ + 0,1 Mol/L de NaCl	-737 ± 15	-19 ± 128
1 Mol/L de NaSO ₄ + 3,5 % de NaCl	-745 ± 32	-325 ± 112

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para um melhor entendimento do efeito da adição de 1 Mol/L de sulfatos na formação do filme passivo em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de cloretos (0,01 Mol/L, 0,1 Mol/L e 0,6 Mol/L). A Figura 4 e Figura 5 mostram as representações de impedância em Nyquist e Bode, respectivamente. Os tratamentos dos resultados de impedância foram analisados através do uso de circuito equivalente Figura 6.

Os diagramas de Nyquist, Figura 4, para todas as curvas são caracterizados por formarem um semicírculo alargado que indica a presença de mais de uma constante de tempo. Tal fato é corroborado pelas respectivas representações em Bode, Figura 5, as quais

apresentam claramente dois processos de relaxação (um entre 10^5 Hz - 10^1 Hz e outra entre 10^1 Hz - 10^{-1} Hz). Os fenômenos à baixas frequências podem ser atribuídas ao filme passivo formado na superfície da liga de alumínio, enquanto os processos à altas frequências aos fenômenos na interface filme passivo/eletrólito. Adicionalmente, deve-se considerar o eletrólito (i.e. solução com sulfato contendo ou não cloretos) e processos difusionais relativos aos sulfatos adsorvidos na interface. O circuito equivalente ilustrado na Figura 6 considera todas as contribuições dos processos físico-químicos apresentados: resistência do eletrólito (R_e), resistência de transferência de carga (R_t) e formação de dupla camada associada à uma constante de fase (Q_{dl}), e resistência do filme passivo (R_f) e a constante de fase associado ao mesmo (Q_f), e uma contribuição de difusão representada pelo elemento de Warburg. Os ajustes foram satisfatórios ($\chi^2/|Z| \leq 0.02$) utilizando o circuito escolhido, sendo as curvas de ajustes apresentadas na Figura 4 e Figura 5. Este circuito foi muito parecido com o utilizado por Lee et al (5) para a avaliação da adição de sulfatos em soluções contendo cloretos.

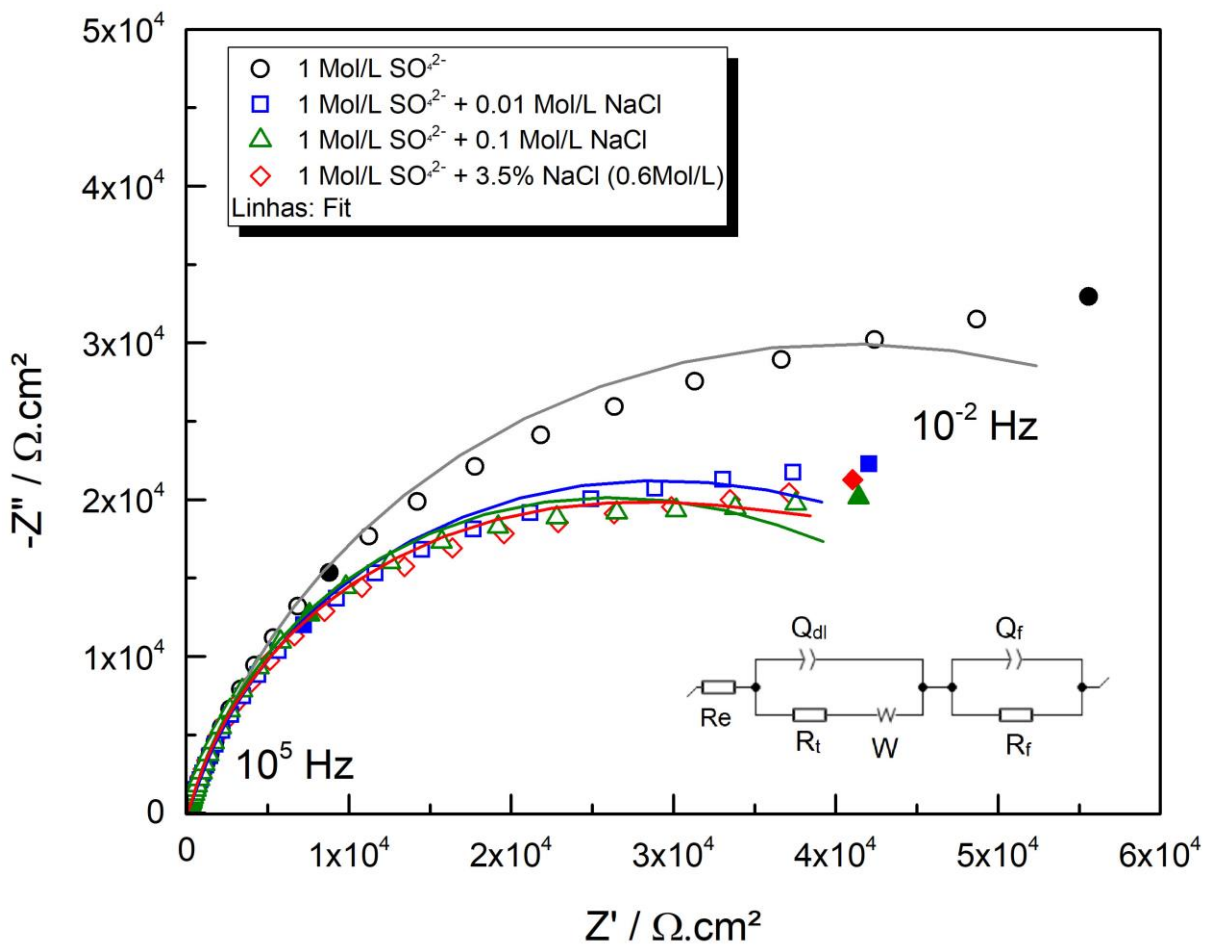


Figura 4 - Representação de Nyquist da liga de AA 1050 em soluções sulfatadas contendo diferentes concentrações de NaCl (0,1 Mol/L, 0,01 Mol/L e 0,6 Mol/L).

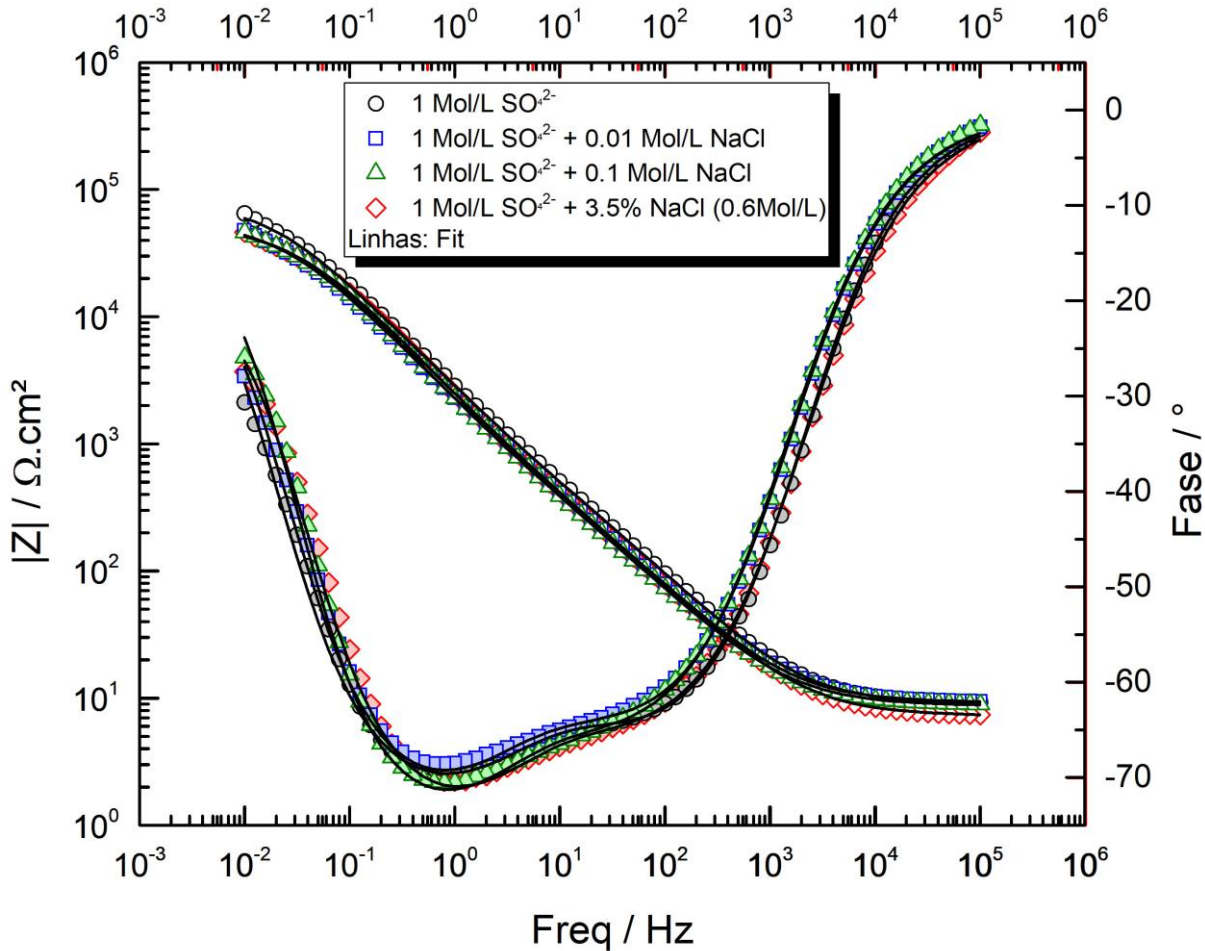


Figura 5 - Representação de Bode da liga de AA 1050 em soluções sulfatadas contendo diferentes concentrações de NaCl (0,1 Mol/L, 0,01 Mol/L e 0,6 Mol/L).

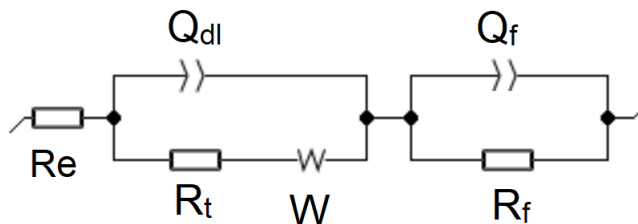


Figura 6 - Circuito equivalente proposto para as análises quantitativas dos resultados de impedância.

Os valores resultantes da interpretação dos resultados de impedância, Figura 4 e Figura 5, através do uso de circuito equivalente da Figura 6 são sintetizados na Tabela 3. Observa-se que, em todos os casos, a resistência do eletrólito (R_e) é baixa e similar para os diferentes eletrólitos. Tal fato é explicado pela elevada concentração de portadores de carga (íons sulfatos) mesmo na ausência de íons cloretos. Em relação a resistência de polarização, R_p (i.e., soma das resistências: $R_e + R_t + R_f$), indicador da resistência à corrosão, constata-se que o valor decresce em função do aumento na concentração de NaCl. De fato, apesar de apresentar a mesma ordem de grandeza, a adição de 0,6 Mol/L de NaCl diminuiu o

valor de R (p) de $\sim 75 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (soluções sem cloreto) para $\sim 44 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, ou seja, diminuição de 41 %. As características relacionadas aos fenômenos capacitivos do sistema também foram afetadas pela presença de íons cloretos. Globalmente, houve um aumento de Q (f) com o aumento da concentração de cloreto, indicando filmes protetores mais finos. Tal constatação está de acordo com os resultados de R (p) e com as curvas de polarização, as quais indicaram menores E (pite) para concentrações mais elevadas de NaCl, evidenciando a formação de filmes protetores menos eficientes em presença de NaCl. Os valores de Q (dl) são típicos de duplas camadas em metais em meio aquoso e também diminuem com o aumento da concentração de cloretos. Por fim, o valor de σ (indicador da resistência a difusão) é o maior para a solução contendo a maior concentração de NaCl devido à resistência imposta pelos íons de sulfato presentes na interface metal/eletrólito à grande quantidade de cloretos presentes na solução.

Tabela 3 - Resultados dos ajustes usando o circuito equivalente ilustrado na Figura 6 nos dados de impedância da Figura 4 e Figura 5.

Solução	R ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)			Q ($\mu\text{F}\cdot\text{s}^{(\alpha-1)}/\text{cm}^2$)		α		σ ($\Omega\cdot\text{s}^{1/2}/\text{cm}^2$)
	R_e	R_t	R_f	Q_{dl}	Q_f	α_{dl}	α_f	
1 Mol/L SO_4^{2-}	9	74773	316	77	316	0,83	0,70	20381
1 Mol/L SO_4^{2-} + 0,01 Mol/L NaCl	9	50950	396	95	396	0,84	0,68	22386
1 Mol/L SO_4^{2-} + 0,1 Mol/L NaCl	9	46909	406	91	406	0,87	0,67	19763
1 Mol/L SO_4^{2-} + 0,6 Mol/L NaCl	7	43271	401	84	401	0,86	0,67	40670

Conclusões

As conclusões a seguir podem ser extraídas dos resultados experimentais:

- A adição de íons cloreto promoveu uma redução no potencial de pite para a liga AA1050, enquanto que não alterou significativamente o potencial de corrosão.
- As curvas de EIS mostraram a existência de um processo difusional e que está relacionada com a presença dos íons sulfato na solução.
- A adição de 0,6 Mol/L de NaCl em soluções de 1 Mol/L de Na_2SO_4 promoveu uma redução de 41 % no valor de R (p).
- Os resultados das curvas de EIS mostraram que o filme que se formou na presença da solução de 1 Mol/L de Na_2SO_4 e 0,6 Mol/L NaCl apresentou o caráter menos protetivo com relação ao filme formado nas outras soluções.

Referências bibliográficas

- (1) J. R. Davis, "Corrosion Of Aluminum and Aluminum Alloys," *Corros. Alum. Alum. Alloy.*, p. 262, 1999.
- (2) C. Vargel, M. Jacques, and M. P. Schmidt, *Corrosion of Aluminium*. 2004.
- (3) Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting corrosion of aluminum," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1743–1767, 1999.
- (4) K. H. Na and S. I. Pyun, "Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminium in HCl-based solution," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 6, pp. 2663–2675,

2007.

- (5) W.-J. Lee and S.-I. Pyun, "Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 12, pp. 1901–1910, Feb. 2000.
- (6) a. Kolics, J. C. Polkinghorne, and a. Wieckowski, "Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 18, pp. 2605–2618, 1998.
- (7) E. McCafferty, "Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 7, pp. 1421–1438, 2003.
- (8) B. Deng, Y. Jiang, J. Liao, Y. Hao, C. Zhong, and J. Li, "Dependence of critical pitting temperature on the concentration of sulphate ion in chloride-containing solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7369–7375, 2007.