

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Tese de Mestrado

Título da Tese: A Influência do Teor de Silício na Corrosão
Localizada das Ligas Al-Si em Solução de
NaCl 3,0%

Autor: Aloysio de Aguiar

Orientador: Ettore Bresciani Filho

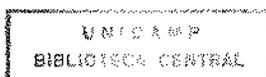
*Este exemplar depende da redação final
da dissertação de mestrado defendida por
Aloysio de Aguiar e aprovada pelo conselho
em 24.06.88.*
Aprovado por


Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho, Presidente

Prof. Dr. Stephan Wolyneç

Profª Drª Margarita Ballester Santos

Campinas, maio de 1988



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO pela orientação que nos prestou e pelas sugestões e críticas apresentadas.

Ao Prof. Dr. STEPHAN WOLYNEC pela colaboração oferecida no decorrer deste trabalho.

Às Sras. MARIA ROSA SEQUEIRA DE VELARDES e CELIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE e ao Sr. JOSÉ ROCHA ANDRADE DA SILVA pela colaboração e incentivo.

À Sra. RITA HELENA BUSO JACON pelo auxílio nos trabalhos metalográficos.

À Sra. TAKA OTA PERRONI pelo excelente trabalho de datilografia.

À ROBERT BOSCH LTDA pelo apoio e suporte material e financeiro oferecidos.

À TELECOMUNICAÇÕES BRASILEIRAS S/A - TELEBRÁS, por permitir a realização de ensaios em seus laboratórios.

À ELETROMETAL - METAIS ESPECIAIS S/A e PROFUNDIR S/A por ter fornecido o material necessário a este trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a influência do teor de silício na corrosão das ligas alumínio-silício em soluções de NaCl 3,0%.

As ligas, com concentrações de silício de 4,8%, 11,3% e 22,0%, foram obtidas com alumínio e silício com graus de pureza 99,75% e 99,52%, respectivamente, em condições controladas de solidificação.

A resistência à corrosão em NaCl 3,0% foi analisada através de curvas de polarização anódicas e catódicas e de ensaios de imersão total em soluções estagnadas.

A morfologia do ataque foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura, microsonda e microscopia óptica na secção transversal.

A partir dos resultados experimentais foi proposto um mecanismo da ação do silício na corrosão localizada das ligas alumínio-silício.

S U M M A R Y

The influence of the silicon grade in the corrosion resistance of the aluminum-silicon alloys has been investigated in a aqueous solution of sodium chloride 3,0%.

Alloys, with silicon grades of 4,8%, 11,3% and 22,0% has been obtained with aluminum 99,75% and silicon 99,52% pure in controlled conditions of solidification.

The corrosion resistance in sodium chloride 3,0% has been evaluated by anodic and cathodic polarization curves and total immersion tests in stagnated solutions.

The morphology of the attack has been evaluated by scanning electronic microscope, microprobe and optic microscope in the transversial section.

Finally, from the experimental results, a mechanism of the silicon action in the localized corrosion of the aluminum-silicon alloys was proposed.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - OBJETIVOS	1
1.2 - JUSTIFICATIVAS	1
CAPÍTULO 2 - RESISTÊNCIA A CORROSÃO DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍ- CIO	4
2.1 - CONSTITUIÇÃO, MECROESTRUTURA E DIAGRAMA DE FASE DAS LI- GAS ALUMÍNIO-SILÍCIO	4
2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA DO ALUMÍNIO E DAS LIGAS ALUMÍNIO- SILÍCIO	15
2.3 - MECANISMO DE CORROSÃO POR PITES	23
I - Adsorção de um ânion reativo na superfície do óxi- do de alumínio	25
II - Reação química do ânion adsorvido com o íon de alu- mínio na rede de óxido ou com hidróxido de alumí- nio precipitado	26
III - Dissolução do filme de óxido	27
IV - Ataque direto do metal exposto pelo ânion possivel- mente assistido por um potencial anódico (propaga- ção do pite)	27
2.4 - INFLUÊNCIA DOS MICROCONSTITUINTES NA CORROSÃO LOCALIZA- DA DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO	30
a - Influência do cobre	36
b - Influência do ferro	39

c - Influência do manganês	40
d - Efeito de outros elementos	40
e - Resumo	42
CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1 - COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E ELETRODOS	43
3.2 - MÉTODOS DE ENSAIO	44
3.2.1 - Ensaio de imersão	44
3.2.2 - Ensaaios eletroquímicos	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E ANÁLISES DOS RESULTADOS	50
4.1 - RESULTADOS	50
(a) Análise metalográfica	50
(b) Análise por microscopia eletrônica de varredura ..	50
(c) Ensaio de imersão	58
(d) Ensaaios eletroquímicos	59
4.2 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	98
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
BIBLIOGRAFIA	
ANEXO I - RELAÇÃO DE FIGURAS	
ANEXO II - RELAÇÃO DE TABELAS	

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVO

O presente trabalho visa caracterizar a resistência à corrosão das ligas alumínio-silício em soluções aquosas de NaCl 3,0%. Procura-se estudar a influência da concentração e distribuição do silício nas ligas, sobre a velocidade de corrosão e morfologia do ataque.

1.2 - JUSTIFICATIVAS

Este trabalho foi desenvolvido diante da necessidade de se selecionar uma liga de alumínio para a fabricação das caixas onde são instalados os repetidores regenerativos empregados em sistemas de comunicação telefônica pela Telebrás.

Inicialmente foram analisados detalhadamente os locais de instalação das caixas buscando caracterizar as principais solicitações que devem ser impostas às caixas durante a instalação e operação:

- As caixas devem ser instaladas em galerias subterrâneas, quase sempre inundadas com águas poluídas com esgotos industriais e domiciliares;
- Próximo às regiões litorâneas existe uma elevada concentração de íons cloreto, oriundos da água do mar;
- O pH encontrado para o meio é de 6,0 a 8,0 ;
- A temperatura média é de 25°C, chegando a 40°C em alguns casos;

- O local de operação é de difícil acesso dificultando o manuseio na instalação e manutenção.

As caixas contêm internamente um dispositivo com circuitos eletrônicos que exigem uma atmosfera de gás inerte (Nitrogênio) para operar com um baixo índice de falhas. Desse modo as caixas devem apresentar uma completa estanqueidade durante toda a vida útil exigida que é de vinte anos.

A análise técnico-econômica indicou inicialmente as ligas de alumínio como as alternativas com maiores potencialidades para o material base, principalmente em virtude da sua baixa densidade, boas propriedades mecânicas, elevada resistência à corrosão e baixo custo do produto final.

O processo de fundição apareceu como mais indicado devido aos requisitos exigidos no projeto, elaborado anteriormente, que fixava para a caixa um desenho complicado com muitas reentrâncias usadas para a fixação dos dispositivos internos e da própria caixa na galeria.

Posteriormente durante a fase de seleção de uma liga de alumínio fundida observou-se que as ligas alumínio-silício deveriam ser analisadas por apresentar um excelente compromisso entre a resistência à corrosão e fundibilidade.

Dentre as ligas comerciais para fundição, as ligas do sistema bifásico Al-Si constituem um grupo particularmente importante, onde o silício, adicionado em proporções que variam de 1 a 24%, atua melhorando as propriedades mecânicas e conferindo boas características de fundição.

Muitos estudos tem sido realizados para avaliar a resistência à corrosão do alumínio em ambientes cloretados, utilizando na maioria dos casos alumínio de elevada pureza ou ligas do grupo alumínio-magnésio, consideradas mais resistentes à corrosão nesses meios. Entretanto, muito pouco tem sido publicado sobre a resistência à corrosão das ligas alumínio silício.

As ligas deste sistema em muitos casos representam a melhor opção na fabricação de componentes que requerem além da re-

sistência à corrosão, boas propriedades de fundição.

Atualmente, no Brasil, muitas caixas de repetidores de telecomunicação são fabricadas com a liga Al-12%Si e estão em operação no interior de galerias, quase sempre submersas em meios contendo cloretos. Portanto, havia a necessidade de se caracterizar a resistência à corrosão da liga eutética (Al-12%Si) em meios cloretados.

Assim sendo, decidiu-se estudar a influência da porcentagem do silício na resistência à corrosão e na morfologia do ataque das ligas alumínio-silício em soluções de cloreto de sódio.

CAPÍTULO 2

RESISTÊNCIA A CORROSÃO DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

2.1 - CONSTITUIÇÃO, MICROESTRUTURA E DIAGRAMAS DE FASE DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

As ligas são constituídas basicamente por alumínio e silício e por impurezas como o ferro e ocasionalmente o titânio e o cobre¹. Essas ligas formam um sistema eutético simples entre o silício elementar e o alumínio com o ponto de eutético ocorrendo aproximadamente a 12% de silício e a 577°C. A figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema binário alumínio-silício.

Existem três grupos de ligas fundidas empregadas atualmente: ligas hipoeutéticas com composição variando de 4 a 6% de silício, ligas eutéticas contendo de 10 a 13% de silício e ligas hipereutéticas com aproximadamente 18 a 24% de silício. Essas ligas são utilizadas tanto na forma essencialmente binária como também com a adição de outros elementos para variar suas propriedades mecânicas e com ou sem tratamento térmico.

A solubilidade do silício no alumínio, formando uma fase α , está limitada a 1,65% a 577°C, sendo que esse valor cai para menos de 0,05% a temperatura ambiente¹. O silício que não se dissolve, fase β , fica distribuído na matriz de alumínio na forma de agulhas ou partículas de silício com uma porcentagem extremamente pequena de alumínio dissolvido.

A microestrutura dessas ligas é bastante simples, com apenas duas fases, como pode ser observado na figura 2 que exemplifica uma liga eutética. As ligas hipoeutéticas são constituídas de uma mistura da solução sólida α (quase alumínio puro) e eutético ($\alpha + \beta$); a liga com composição eutética (Figura 2) só apresenta eutético e finalmente, nas ligas hipereutéticas há o aparecimento de cristais primários grandes da solução sólida β (quase

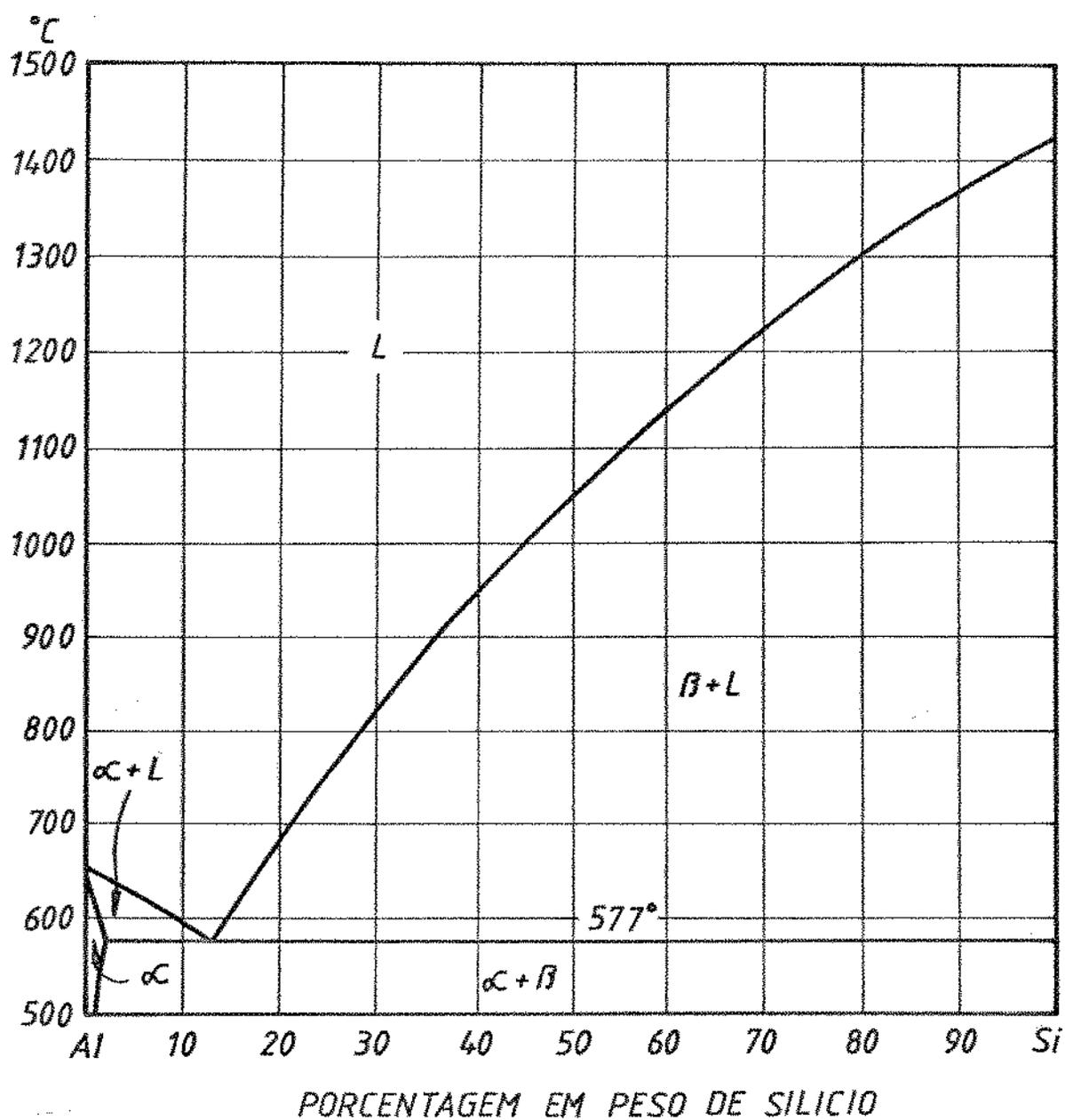
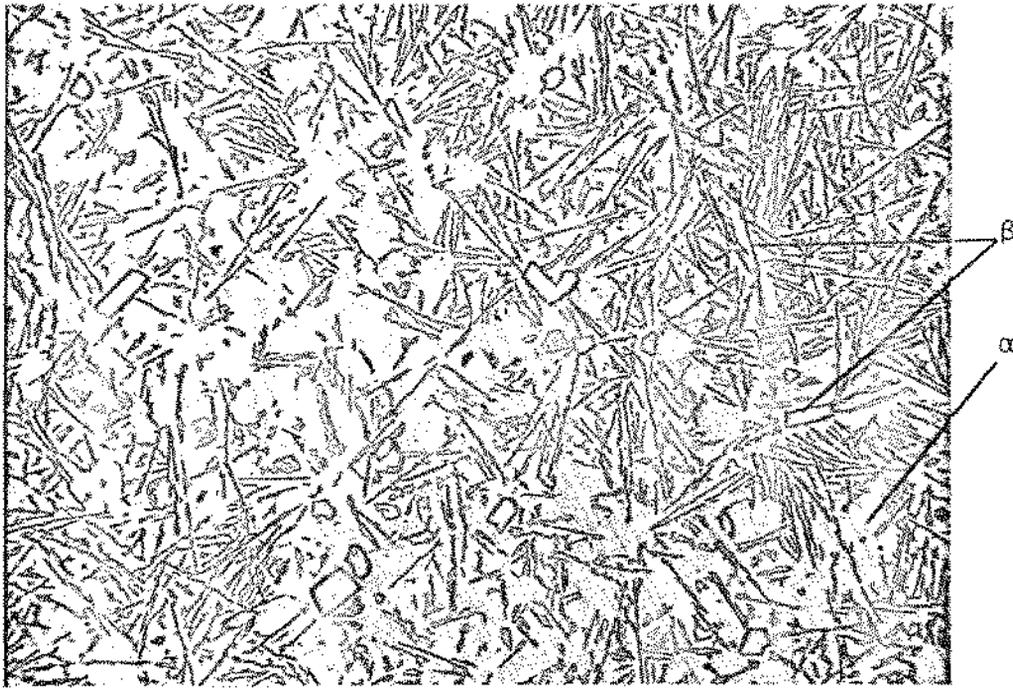
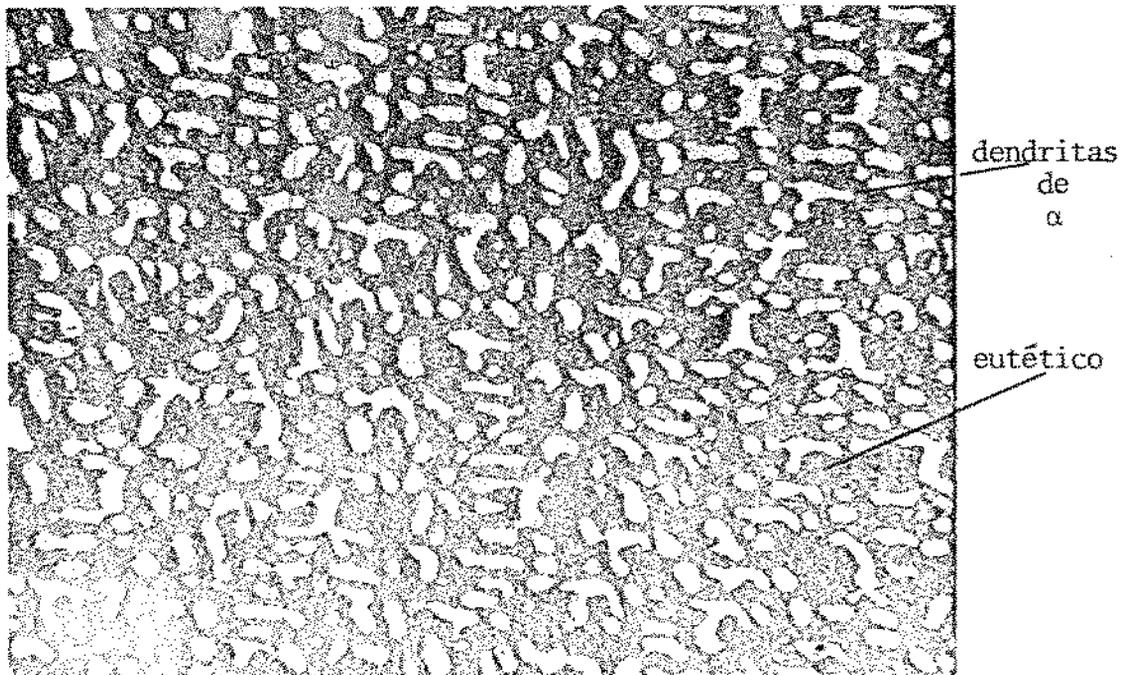


FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio das ligas Al-Si²



(a) Al-11,3% Si, não modificada. Sem ataque - 85X.



(b) Al-11,3%Si, modificada com sódio. Sem ataque - 85X.

FIGURA 2 - Identificação das fases presentes nas ligas do grupo Al-Si.

silício puro) dispersos no eutético. O tamanho e a forma dessas soluções sólidas (β), também chamados de cristais de silício, podem ser alterados por esferoidização ou por um tratamento de modificação, através da inoculação com certos sais, o que será descrito em detalhes posteriormente.

O ferro é a impureza mais comum, formando um constituinte intermetálico γ , Al-Fe-Si, cuja estequiometria dada por MONDOLFO¹ é FeSiAl_5 . Esta fase pode ocorrer tanto na forma de agulhas finas como na forma de escrita chinesa como pode ser observado nas figuras 3a e 3b. Nas ligas alumínio-silício o FeSiAl_5 quando presente na forma eutética Al-FeSiAl-Si é dificilmente detectado, uma vez que sua forma e aparência após ataque é exatamente igual ao silício, exceto pela sua coloração mais clara^{1,3}. Quando ele forma cristais primários as agulhas apresentam uma forma muito mais alongada com uma coloração mais clara, sendo identificados facilmente. Aumentando o conteúdo de ferro, as agulhas se tornam ainda mais largas e compridas. A figura 4 exemplifica essa formação de cristais primários no meio do eutético Al-Si; a figura 5 mostra agulhas longas em outra liga de alumínio-silício com maior conteúdo de ferro. Essa fase Al-Fe-Si é usualmente associada ao silício porém, na presença de outros elementos como o cobre, manganês, cromo, cobalto e níquel podem formar outros compostos ternários ou quaternários em menor escala¹.

Usando microscopia eletrônica BAILEY³ sugeriu que os cristais de silício que no microscópio comum se apresentam na forma de agulhas, na realidade formam um esqueleto contínuo numa dada unidade ou célula do eutético. A diferença entre as condições modificada ou não, permanece na diferença do grau de ramificações, no contorno dos ramos e espessura dos esqueletos. Isso é ilustrado nas figuras 6a e 6b através da apreciação tridimensional da estrutura.

O tratamento de modificação, descoberto por PACZ⁴ em 1920, é muito utilizado em ligas fundidas de alumínio-silício ou



(a) Liga modificada com granulação fina; as partículas de γ Al-Fe-Si aparecem mais na forma de agulhas finas. Sem ataque - $500X^3$.



(b) Liga não modificada com fases γ , Al-Fe-Si em agulhas e escrita chinesa dispersas no eutético. Sem ataque - $250X^3$.

FIGURA 3 - Aspecto microestrutural da fase γ contendo ferro como impureza nas ligas Al-Si³.

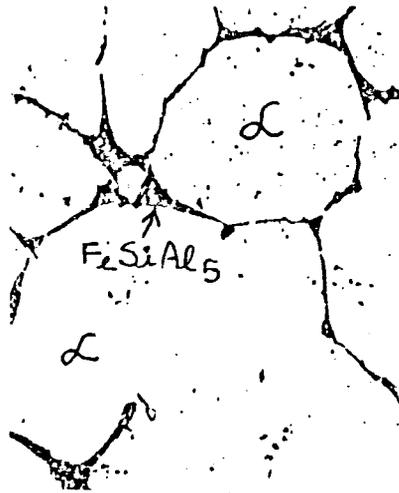


FIGURA 4 - Cristais primários de $FeSiAl_5$ na matriz eutética Al-Si. Fundição em areia - $250X^1$.

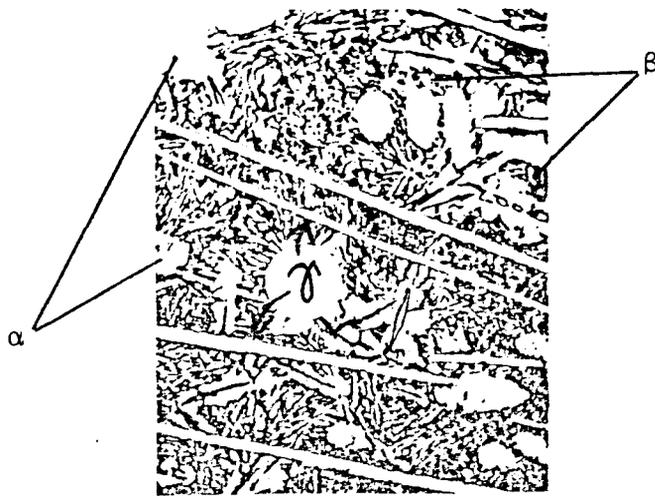
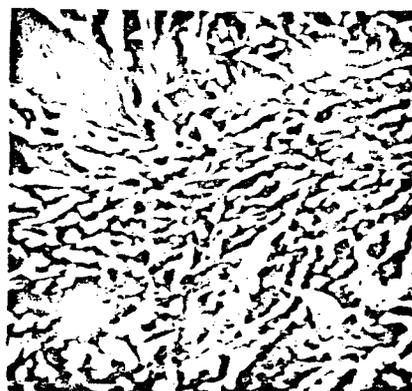


FIGURA 5 - Agulhas longas de partículas primárias de γ , $FeSiAl_5$, numa matriz escura eutética Al-Si - $250X^1$.



(a) Não modificada - 175X



(b) Modificada - 1600X



(c) Não modificada - 875X



(d) Modificada - 8000X

FIGURA 6 - Observação através do microscópio eletrônico de varredura. Partículas de silício formando uma estrutura contínua³.

com composição perto da do eutético. O processo consiste na adição de um agente na liga liquefeita provocando a modificação de uma estrutura de grãos grosseiros em uma estrutura de grãos finos. Isso é bem ilustrado nas figuras 2, 3 e 6a e 6b.

Os agentes modificadores mais conhecidos são: Na, K, Ca, Cd, Bi, BCl_3 , NaF, KF, NaCl, misturas de NaCl e NaF ou NaF, NaCl e Na_3AlFe . Os mais usados são o sódio metálico, nas fundições sob pressão, a soda cáustica e as misturas de cloreto e fluoreto de sódio nas fundições em areia.

A ação dos agentes modificadores produz um abaixamento da isoterma de reação eutética para 562°C com o deslocamento do eutético para 14 - 14,2% de Si tornando a liga hipereutética levemente hipoeutética⁵ (Figura 7). O tratamento produz uma redução no tamanho além do arredondamento dos cristais de silício, o que constitui um refino microestrutural.

O mecanismo da ação dos modificadores ainda não está esclarecido existindo várias teorias sendo mais aceitas as seguintes:

- OTANI⁵ sugere que durante a solidificação ocorre a formação de um eutético ternário, na liga modificada, com a fase ternária NaAlSi_4 juntamente com o eutético Al-Si;

- GWYER e PHILLIPS⁶ afirmam que num determinado estágio da solidificação onde o alumínio e o silício estão passando do estado de dispersão atômica para o cristalino, os núcleos de silício são envolvidos por uma película coloidal de sódio que dificulta o seu crescimento.

- GUILLET⁷ considera que o agente modificador atua tal como um fluxo sob o ponto de vista químico produzindo uma desoxidação completa e deste modo removem a alumina e a sílica (pontos de nucleação heterogênea) promovendo uma mistura mais eficiente entre os elementos de liga e um maior superesfriamento durante a solidificação.

O grau de modificação depende da quantidade de sódio

inoculado e da velocidade de solidificação. Assim, uma liga fundida em areia que resfria mais lentamente, deve exigir uma quantidade maior de sódio para produzir uma estrutura de grãos refinados, do que uma fundida em matriz metálica por gravidade ou pressão. As tabelas 1 e 2 apresentam alguns parâmetros referentes a esses tratamentos.

Durante o processo de modificação deve-se controlar cuidadosamente os seguintes fatores: temperatura de adição, quantidade de sódio a ser inoculado, tempo decorrido entre a adição e o vazamento e a velocidade de esfriamento.

Uma vez que a oxidação do sódio é uma reação rápida costuma-se adicionar na prática um excesso de sódio para contrabalançar a inevitável perda durante o período de tratamento e fundição.

As ligas após a modificação devem apresentar um teor residual máximo de 0,015% de sódio⁸. Se a quantidade do agente for insuficiente, ou se a temperatura for muito alta e se o tempo de adição - vazamento for prolongado haverá apenas um refino parcial com queda das propriedades. Por outro lado, adições excessivas de sódio favorecem o aparecimento de uma nova fase associada às dendritas, agora primárias, de alumínio fragilizando a liga que é chamada, neste estado, de supermodificada.

O aumento da velocidade de esfriamento também refina a matriz eutética, mas não ocasiona o arredondamento das plaquetas de silício, como na adição de sódio e, nesse caso, não existe a possibilidade de uma supermodificação.

A forma e distribuição das partículas de silício podem ainda ser modificadas através do processo chamado de esferoidização como mostrado recentemente por CRIADO e colaboradores⁹. O aquecimento prolongado a uma temperatura logo abaixo da temperatura do eutético, por exemplo: 8 horas a 550°C, promove o rompimento dos longos cristais de silício do eutético refinando a estrutura. A reação se dá a partir de sítios ativos ou defeitos na rede cristalina que são chamados de pontos de partida da esferoidização. Os autores não avaliaram as modificações estruturais sob o ponto de vista tridimensional.

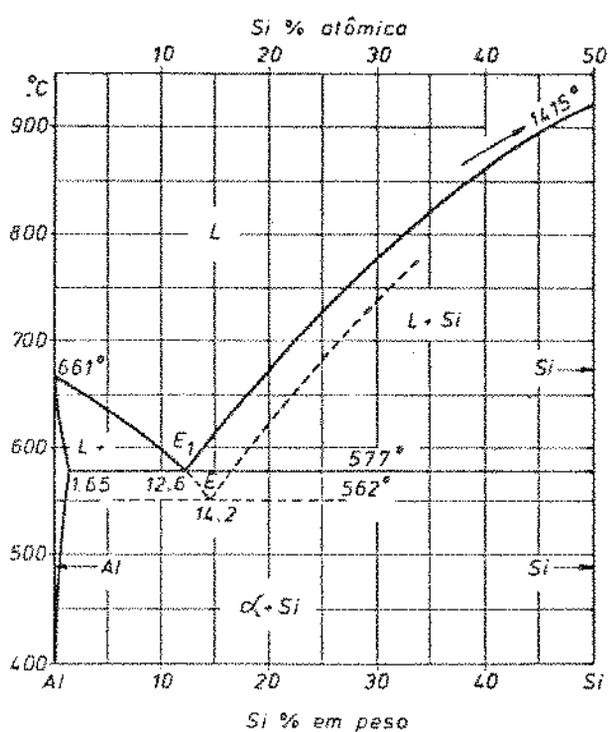


FIGURA 7 - Ação de agentes modificadores no diagrama de equilíbrio Al-Si⁵.

TABELA 1 - Quantidades de sódio necessárias à modificação⁸.

% de Si na liga	%, em peso, de Na	% de Si na liga	%, em peso, de Na
5	0,040	10	0,050
6	0,042	11	0,055
7	0,043	12	0,060
8	0,044	13	0,080
9	0,045	14	0,100

TABELA 2 - Misturas de sais, temperatura de adição e quantidade⁸.

Sais (composição)		Temperatura de adição (°C)	Quantidade (% em peso)
NaF NaCl	67% 33%	940	2
NaNO ₃	100%	850	5
KF NaF	60% 40%	750	1
NaOH	100%	800	3-5
KF NaF KCl NaCl	44% 22% 19% 15%	750	2
NaCl Na ₂ CO ₃	50% 50%	900	2-3
NaF NaCl Na ₂ CO ₃	34% 33% 33%	900	2-3
NaF NaCl Na ₃ AlF ₆	60% 25% 15%	900	2-3

As boas propriedades da modificação são eliminadas quando as ligas são refundidas ou são submetidas a um recozimento em alta temperatura (500 - 520°C) por tempo prolongado.

O principal efeito benéfico desse tratamento, que está associado ao refino estrutural e a maior dispersão de silício, é um aumento na dureza, um nítido aumento na ductilidade e a um moderado aumento na resistência mecânica. A tabela 3 apresenta alguns valores práticos exemplificando essas propriedades.

2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA DO ALUMÍNIO E DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

A corrosão por pites é uma das formas de corrosão mais perigosas, pois o ataque, extremamente localizado, produz perfurações na peça de material metálico. Essa forma de corrosão ataca vários metais, entre eles o aço carbono, os aços inoxidáveis, o níquel, o magnésio, o zircônio, o cobre, o estanho, o zinco, e muitas de suas ligas¹¹, e também o alumínio, desde o de elevada pureza até as ligas estruturais¹².

POURBAIX¹³ idealizou um método gráfico relacionando potencial - pH (diagrama de Pourbaix) onde os parâmetros potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) e pH são representados para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa.

O diagrama de Pourbaix para o alumínio (Figura 8a e 8b) apresenta as representações gráficas das possíveis reações a 25°C e sob pressão de 1 atm entre o metal e a água para diferentes valores de pH.

As retas paralelas ao eixo das abscissas correspondem às reações em que há intercâmbio de elétrons e só dependem do potencial eletroquímico (E_H). A reta (5) na figura 8a constitui-se num exemplo e representa a seguinte reação:

TABELA 3 - Efeito do tratamento de modificação nas propriedades mecânicas do Silumin¹⁰.

MATERIAL	CONDIÇÃO	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)	ALONGAMENTO %	DUREZA BRINELL HB
	Fundição em areia não modificada	0,11 - 0,12	1-3	50
Alumínio-Silício (Al-12%Si)	Fundição em areia modificada	0,17 - 0,19	8-13	55,58
	Fundição em coque modificada	0,15 - 0,19	3,5-4	60-63
	Fundição sob pressão modificada	0,24 - 0,28	2-5	65

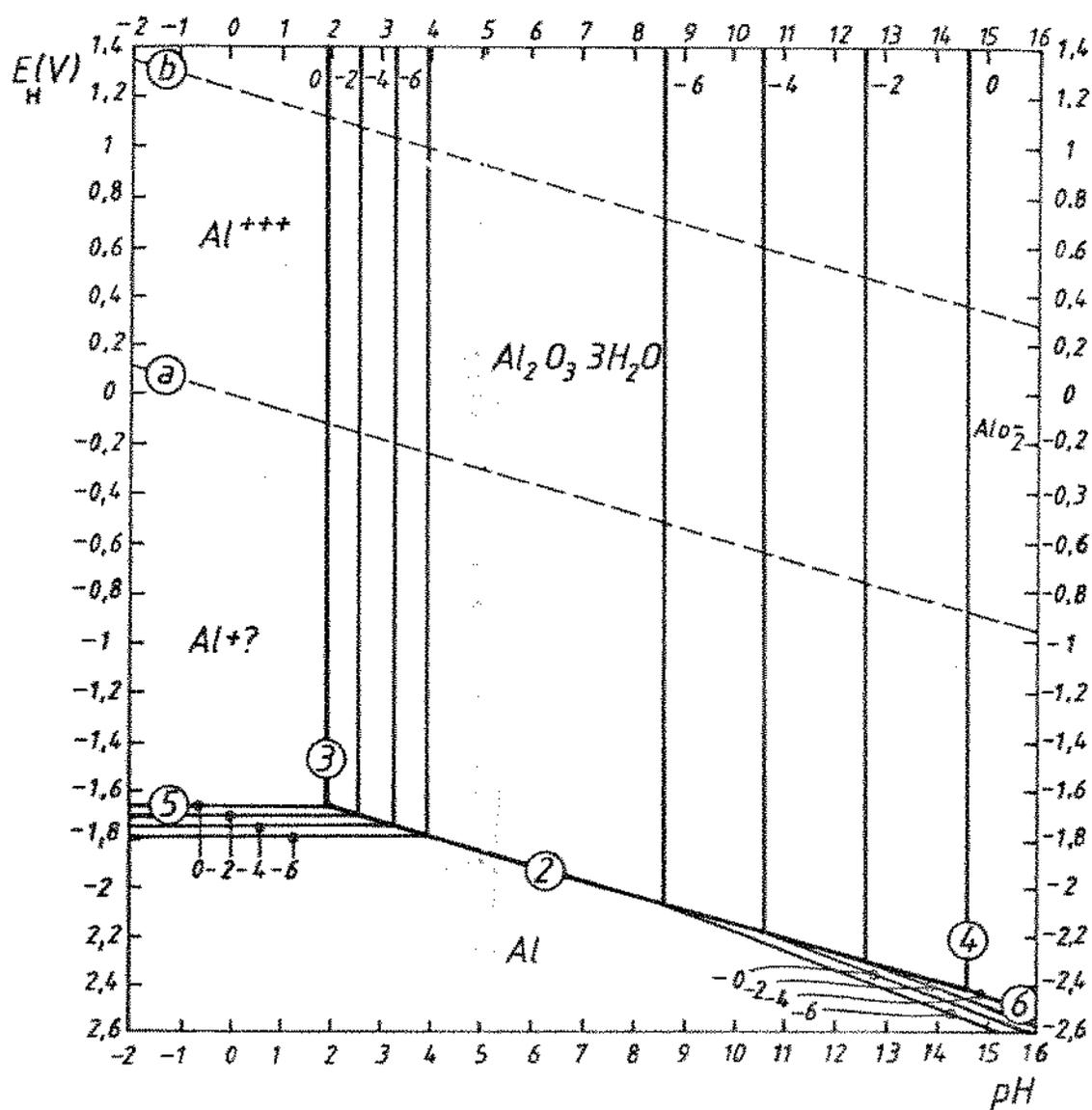
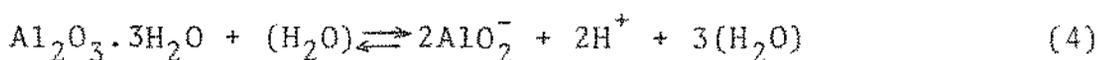
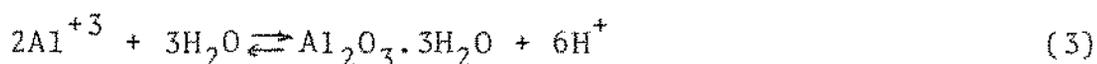


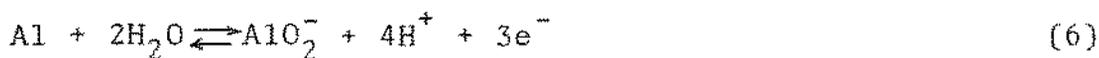
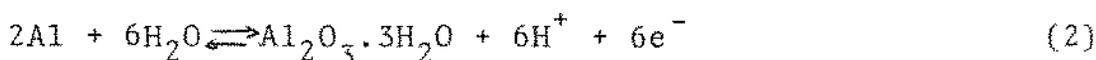
FIGURA 8a - Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema alumínio - água a 25°C^{13} .



As retas paralelas ao eixo das ordenadas representam reações que só dependem do pH, tais como as retas 3 e 4 no diagrama da figura 8a que correspondem às seguintes reações:



Finalmente as reações que dependem tanto do pH como do potencial eletroquímico são representadas por retas inclinadas em relação aos eixos coordenados. As retas 2 e 6 correspondem a estes casos e representam as reações:



As famílias de curvas indicadas no diagrama por 0, -2, -4 e -6 representam as condições de equilíbrio entre os corpos sólidos e os corpos dissolvidos onde $\log |M| = 0, -2, -4$ e -6 , sendo M a concentração molar dos íons metálicos.

Na região onde a espécie química termodinamicamente estável é o alumínio metálico (Al), não deve ocorrer corrosão e ainda se houver íons Al^{+3} em solução eles tenderão a depositar-se. Essa região do diagrama, chamada de *zona de imunidade*, é apresentada no diagrama de Pourbaix simplificado (Figura 8b).

Nas regiões do diagrama onde as fases estáveis são as espécies dissolvidas, termodinamicamente pode-se afirmar que o alumínio tende a transformar-se totalmente em tais espécies (Al^{+3} e AlO_2^-) e estas são chamadas *zonas de corrosão*. Finalmente as condições que levam a formação de produtos sólidos, tais como o óxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), uma vez que este é suficientemente aderente à superfície e compacto, ele age tal como uma barreira contra a ação corrosiva e esta região é chamada de *zona de passivação*.

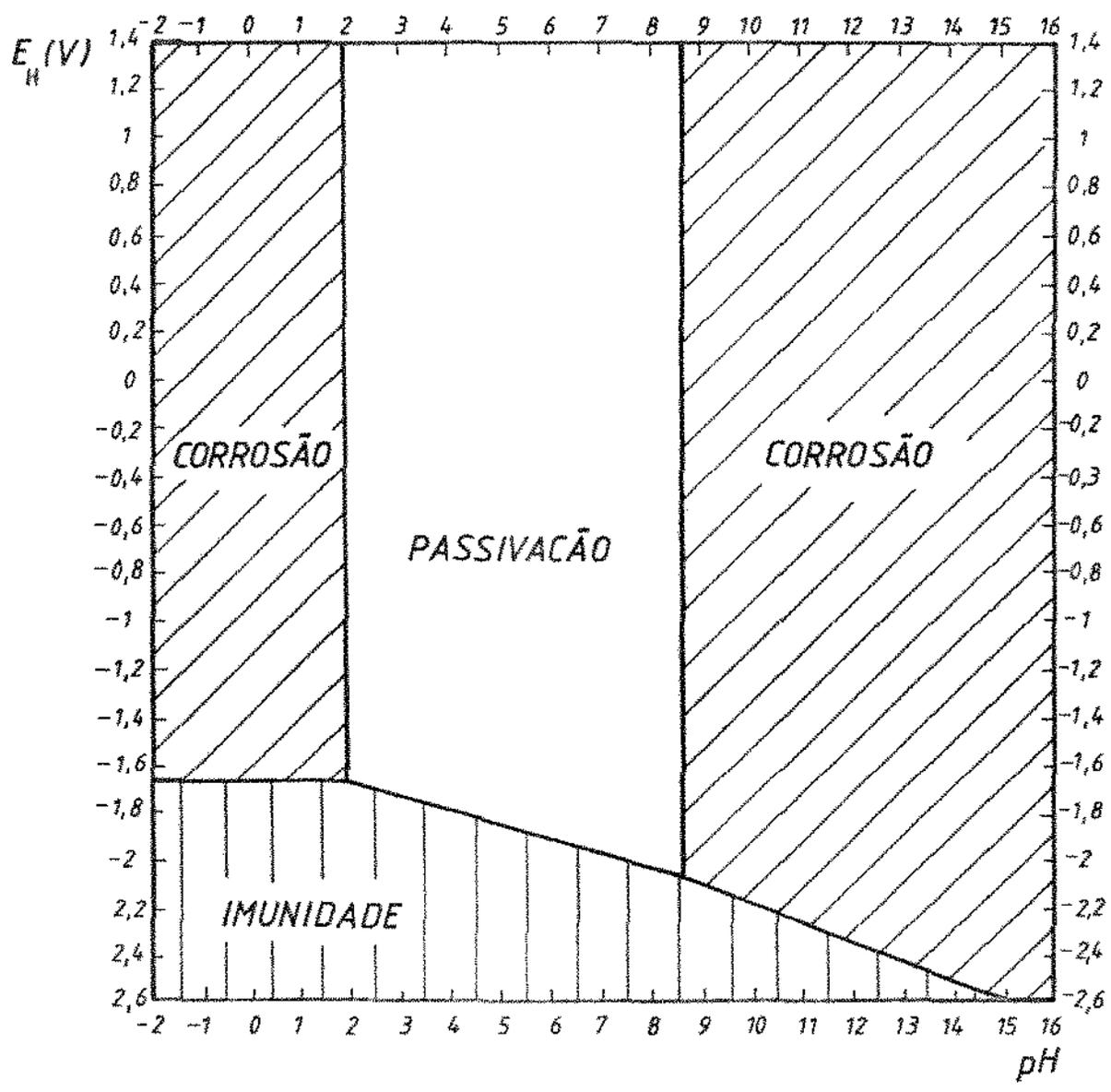
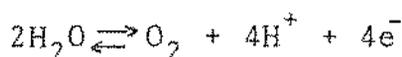


FIGURA 8b - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema alumínio-água a 25°C¹³.

O diagrama de Pourbaix permite, deste modo, determinar o comportamento que se espera de um metal em diferentes condições de potencial e pH sob o ponto de vista termodinâmico, indicando o estado final a que tende o sistema sem, entretanto, fornecer a velocidade com que se chega a este estado.

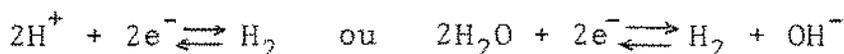
As duas linhas tracejadas paralelas (a) e (b) da figura 8 representam os limites de estabilidade da própria água. Acima do limite superior, linha (b), a água tende a decompor-se por oxidação segundo a reação eletroquímica:



A expressão simplificada do potencial (supondo $P_{\text{O}_2} = 1$ atm, atividade unitária) é dada por:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} \quad |\text{Volts}|$$

Abaixo da linha tracejada (a), limite inferior, a água tende a se decompor por redução segundo a reação eletroquímica:



A expressão simplificada do potencial (supondo $P_{\text{H}_2} = 1$ atm, atividade unitária) é dada por:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591 \text{ pH} \quad |\text{Volts}|$$

A região compreendida entre as linhas (a) e (b) representa então o domínio de estabilidade termodinâmica da água.

Podemos observar através do diagrama que em presença de soluções ácidas ($\text{pH} < 4$) o alumínio decompõe a água com evolução de hidrogênio, dissolvendo-se sob a forma de Al^{+3} . Em soluções alcalinas (pH acima de 9) ele decompõe a água com desprendimento de hidrogênio dissolvendo-se como íons AlO_2^- . Em soluções de pH aproxima

damente entre 4 e 9, o alumínio tende a se recobrir com um filme de óxido aderente que o torna passivo numa faixa extensa de potencial. Esse diagrama não deve sofrer grandes alterações quando o meio contém outros íons como o cloreto, sulfato e carbonato ou quando se adiciona pequenos teores de elementos de liga¹⁴.

É sabido que o alumínio e suas ligas são susceptíveis a corrosão por pites na região de $4 < \text{pH} < 9$ quando em presença de cloretos, brometos, iodetos, percloretos, tiocianatos e nitratos solúveis, íons esses que destroem o filme de óxido, através de interação com o mesmo, impedindo a proteção do metal. Também ocorre corrosão por pites em regiões de estagnação do eletrólito, em frestas, onde pode ocorrer gradientes de pH e, conseqüentemente, corrosão nas regiões de pH muito ácido ou muito alcalino.

O diagrama de Pourbaix não apresenta nenhuma informação útil a respeito da corrosão por pites que ocorre na região teórica de passividade. GIMENES, RAMEAU e REBOUL¹⁵, tentando contornar esse problema, propuseram um diagrama experimental mostrando áreas onde ocorre corrosão por pites, passividade imperfeita e ataque generalizado na faixa de pH de 4 a 9 (Figura 9).

Segundo os autores¹⁵ a área de passividade existe apenas dentro de uma região de pH onde o óxido é levemente solúvel, e na região de imunidade, sugerida por POURBAIX¹⁵ deve ocorrer corrosão generalizada provocada pelo aumento de pH (alcalinização) produzida pela polarização catódica próximo aos corpos de prova.

O rompimento do filme de óxido das ligas de alumínio pelos agentes agressivos existentes no eletrólito ocorre quando o potencial do metal na solução atinge um valor crítico chamado potencial de pite ou de ruptura E_p ¹⁶.

Alguns autores afirmam que o valor desse potencial depende tanto de fatores metalúrgicos do metal, tais como natureza e distribuição dos microconstituintes^{11,17,18}, como também de fatores do eletrólito, como a concentração e o tipo do agente agressivo^{11,19,21}.

Os trabalhos mais recentes^{22,23} indicam que o potencial de pite está relacionado com os processos de adsorção dos agentes

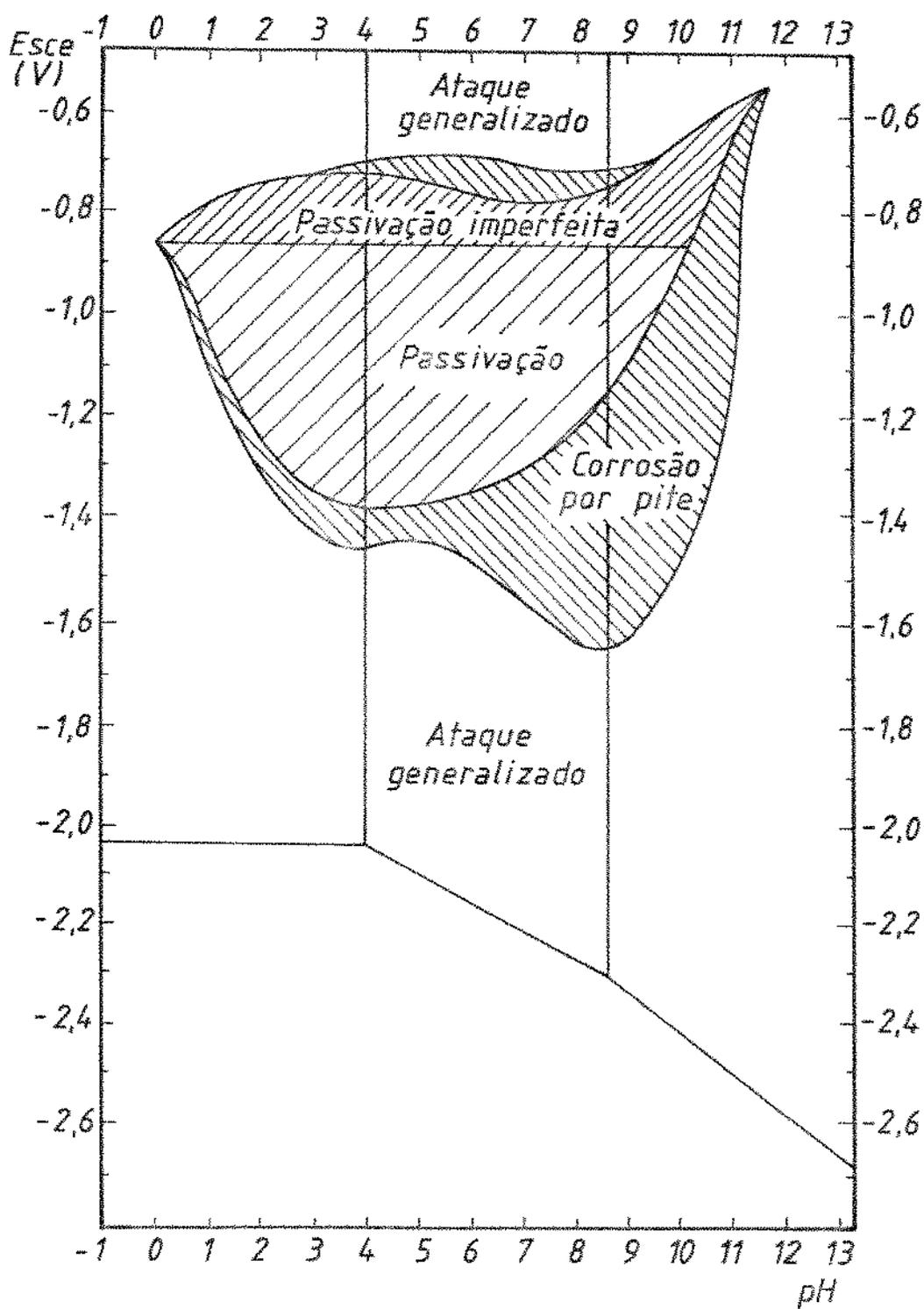


FIGURA 9 - Diagrama experimental com áreas de corrosão por pites, passividade imperfeita e ataque generalizado¹⁵.

agressivos na superfície do óxido, e é, portanto, independente da com posição das ligas. Esse ponto será apresentado em detalhes posteriormente na descrição do esquema multi-passo proposto por FOLEY²⁴ para a corrosão por pites no alumínio.

Em soluções que contenham uma elevada concentração de ânions agressivos²⁵ o valor de E_p coincide com o valor do potencial da corrosão e independe do pH para valores inferiores a 10.

A temperatura também desempenha papel importante no valor do potencial de pite. BROLI e HOLTAN²⁶ estudando por métodos potenciostáticos a influência da temperatura (0 a 30°C) no potencial de pite do alumínio (99,53% de pureza), em soluções de NaCl 3,0%, desarejadas, mostraram que o potencial de pite, que é de $-0,75V < E_p < -0,74V$ a 0°C, se torna mais ativo, $-0,95V < E_p < -0,94V$ com um aumento de temperatura para 30°C (valores de E_p referentes ao eletrodo de calomelano saturado).

Alguns autores^{26,27} afirmam que a partir de potenciais mais ativos que E_p , até um potencial chamado de potencial de proteção contra corrosão (E_{pp}), não há formação de novos pites, mas tão somente o progresso dos pites anteriormente formados. E também que abaixo de E_{pp} não deve ocorrer nem progresso nem formação de novos pites. Outros^{28,29} afirmam ter verificado corrosão por pites mesmo a potenciais mais ativos que E_p . Entretanto parece haver concor dância em que quanto mais ativo o valor do E_p , maior é a tendência do metal corroer nesse meio²⁰.

2.3 - MECANISMO DE CORROSÃO POR PITES

O processo de início da corrosão por pites envolve uma perda da habilidade protetora do filme de óxido passivo em determinadas regiões provocando a dissolução localizada. Existe muita con troversia quanto ao mecanismo de nucleação do pite, isto é, quanto aos parâmetros que afetam o rompimento da película e o grau de sua influência.

As condições necessárias para a nucleação do pite no metal apassivado foram assim resumidas²⁷:

- Os íons agressivos (Cl^- , Br^- , I^- , etc) devem estar presentes em uma concentração maior do que um valor crítico.
- O potencial eletroquímico deve ser maior do que o potencial para nucleação do pite (E_p).
- O tempo de exposição deve exceder a um período de indução (τ).

Como já foi citado^{11,19,21}, existe uma forte relação entre a natureza e concentração dos íons no eletrólito e os valores dos potenciais eletroquímicos envolvidos.

Alguns autores^{18,26,28,29} afirmam que uma vez que as condições necessárias tenham sido atingidas, a corrosão por pites só ocorre após um período de indução durante o qual todas as condições tendem para a quebra da película passiva.

Outros autores^{30,31}, contrariamente, afirmam que o pite inicia instantaneamente nos pontos e falhas localizadas do óxido, e sugerem que o tempo de indução representa apenas o tempo necessário para que a corrente atinja níveis detectáveis, e ou o tempo necessário para provocar mudanças na falha do óxido (por exemplo, redução do pH) para manter a corrosão e impedir a repassivação.

O verdadeiro papel dos agentes agressivos também tem produzido muita discussão. Alguns modelos propostos de nucleação do pite consideram que os agentes agressivos, particularmente o cloro, podem penetrar na rede do óxido criando vazios e alterando as características protetivas do óxido^{27,32,33}. HEINE e colaboradores³² afirmam que a alumina gama contaminada com cloretos é mais solúvel que a não contaminada e desse modo produz uma dissolução mais intensa determinando a localização do ataque.

De outro modo, JANIC-CZCHOR e colaboradores³³ afirma que existe forte evidência de que os cloretos se aglomeram na superfície passiva. Essas ilhas de cloretos formadas promovem a corrosão desses sítios

e impedem a repassivação.

A superfície dos materiais metálicos, quer os comerciais quer os de elevada pureza, não são sistemas homogêneas e contém uma série de inclusões não metálicas, partículas de segunda fase e um maior ou menor grau de segregação de impurezas. O filme de óxido formado sobre essa região é defeituoso e sua composição e estrutura são certamente diferentes das observadas sobre a matriz do metal²⁷. As diversas falhas e pontos fracos na superfície do óxido apresentam diferentes afinidades com os íons cloreto o que pode ser uma explicação para a formação das ilhas ou aglomerados de cloretos.

Recentemente FOLEY²⁴, criticando os autores que procuram estudar e explicar a corrosão por pites através de um único processo, procurou agrupar as teorias mais aceitas envolvidas na corrosão localizada para propor um mecanismo de múltiplos passos resumido a seguir.

Os diferentes passos apresentados estão numa sequência em ordem de ocorrência no tempo ou em ordem de importância²⁴:

I - Adsorção de um ânion reativo na superfície do óxido de alumínio

A adsorção é um processo competitivo entre os ânions agressivos, por ex. o Cl^- , que podem promover pites e os íons hidroxila ou moléculas de água que quando adsorvidos promovem passividade. A adsorção deve ser preferencial nas falhas e defeitos que existem no filme de óxido. Existem evidências³⁴ de que esse processo depende do potencial eletroquímico de modo que quanto mais nobre for o potencial maior será a adsorção.

A existência de um potencial crítico para a ocorrência de pites no alumínio, e toda a controvérsia com relação ao seu significado, já foi apontada anteriormente. Entretanto algumas observações complementares correlacionando estes parâmetros (E_p e E_{pp})

com a adsorção devem ser citadas.

Segundo FOLEY²⁴ não se pode usar o valor do potencial de pite como um critério de comparação da susceptibilidade à corrosão por pites de ligas diferentes uma vez que o processo de adsorção não depende diretamente da composição da liga. Esse fato pôde ser estabelecido após os trabalhos de NILSEN e BARDAL²² que mostraram através de ensaios potenciodinâmicos e potenciostáticos, que os valores para o potencial de pite (E_p) e o potencial de proteção ao pite para quatro ligas diferentes (Al-2,7 Mn, Al-4.5 Mg-Mn, Al-1 Si-Mg e Al 99%) se encontram numa faixa de potenciais de apenas 25 mV indicando que o potencial de pite não é determinado pela composição dessas ligas.

NISANCIOGLU e HOLTAN²³, através de métodos potenciostáticos, chegaram a resultados semelhantes quando estabeleceram que o potencial crítico de pite se encontrava numa faixa de -740 mV a -770 mV (Vs. eletrodo de calomelano saturado) tanto para o alumínio puro (Al 99,53%) como para as ligas com as seguintes composições químicas (1) 94,91%Al, 4,09%Mg, 0,54%Mn, 0,25%Fe e (2) 94,76%Al, 4,20%Mg, 0,56%Mn, 0,25%Fe.

O potencial de pite (E_p) é a diferença de potencial elétrico entre o eletrólito e o metal recoberto por óxido e é característico do início da corrosão por pites²⁴. Por outro lado o potencial de proteção ao pite (E_{pp}) é o potencial elétrico que existe entre o eletrólito e as fases presentes após o início do pite. Esses valores podem ser reproduzidos experimentalmente e coincidem quando se utiliza métodos estacionários uma vez que se estabelece o equilíbrio eletroquímico²⁴.

II - Reação química do ânion adsorvido com o íon de alumínio na rede de óxido ou com hidróxido de alumínio precipitado

O fator importante nesse processo é a avaliação dos diferentes tipos de compostos formados entre os ânions adsorvidos e o óxido de alumínio. Os íons considerados agressivos (Cl^- , Br^- , I^- , etc) são aqueles que tendem a formar com o alumínio íons complexos

mais solúveis. Alguns dos produtos que já estão bem caracterizados são os íons complexos (AlCl^{++} e AlCl_4^-), os compostos transitórios (Al(OH)Cl_2 e $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$) e os compostos covalentes estáveis, tais como os formados com o sulfato, $|\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8|(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e os óxidos de cromo hidratados²⁴.

III - Dissolução do Filme de Óxido

A perda da habilidade protetora do filme de óxido de alumínio, em ambientes com íons agressivos, está relacionada com o poder de penetração desses íons no filme de óxido; onde a penetração significa a formação de compostos solúveis ou transitórios em sítios críticos, e não a difusão dos íons através da rede de óxido como se pensou inicialmente.

Segundo FOLEY²⁴ o reconhecimento do estado coloidal do filme de óxido, ou seja, um filme de óxido hidratado com estrutura na forma de um gel, representa uma visão muito mais realista do que aquela que o considera como uma barreira anidra e essencialmente inerte às reações de corrosão. Esse tipo de análise também tem sido empregado no estudo da passivação de aços inoxidáveis³⁵. A figura 10 apresenta um desenho esquemático deste tipo de estrutura apresentado por OKAMOTO³⁵.

Uma vez reconhecido que o óxido de alumínio existe no estado coloidal ele pode se desfazer pela interação com os agentes agressivos. Pode-se dizer que uma vez que a adsorção é preferencial nas falhas do filme do óxido, é nesta região que será formado um sítio ativo que evolui reduzindo a espessura do filme.

IV - Ataque direto do metal exposto pelo ânion possivelmente assistido por um potencial anódico (propagação do pite)

A espessura do filme de óxido pode ser suficientemente reduzida de tal modo que expõe o alumínio em determinados sítios. Uma vez que o alumínio é um metal muito reativo, o ataque localizado é rápido e resulta na propagação do pite.

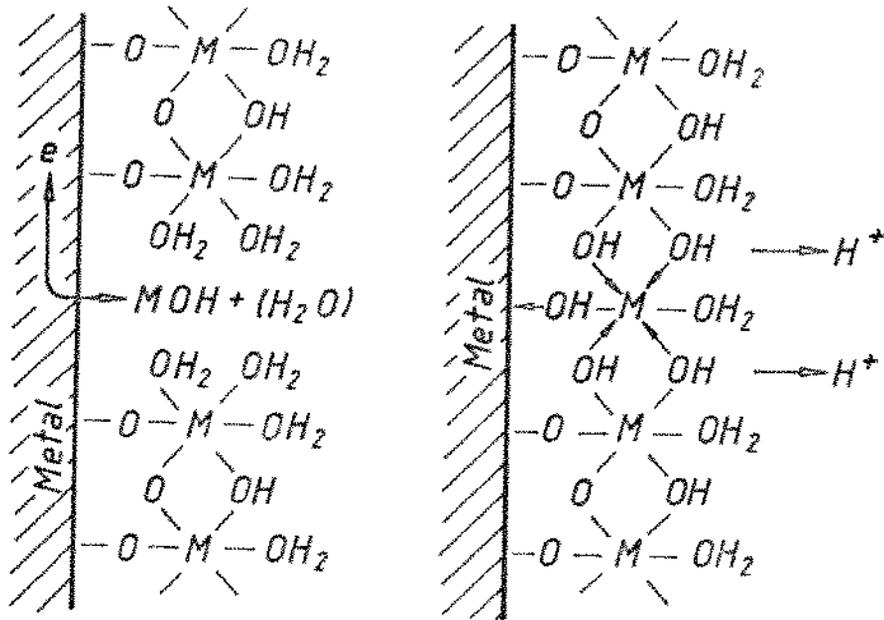


FIGURA 10 - Desenho esquemático de um filme de óxido hidratado com estrutura na forma de um gel³⁵.

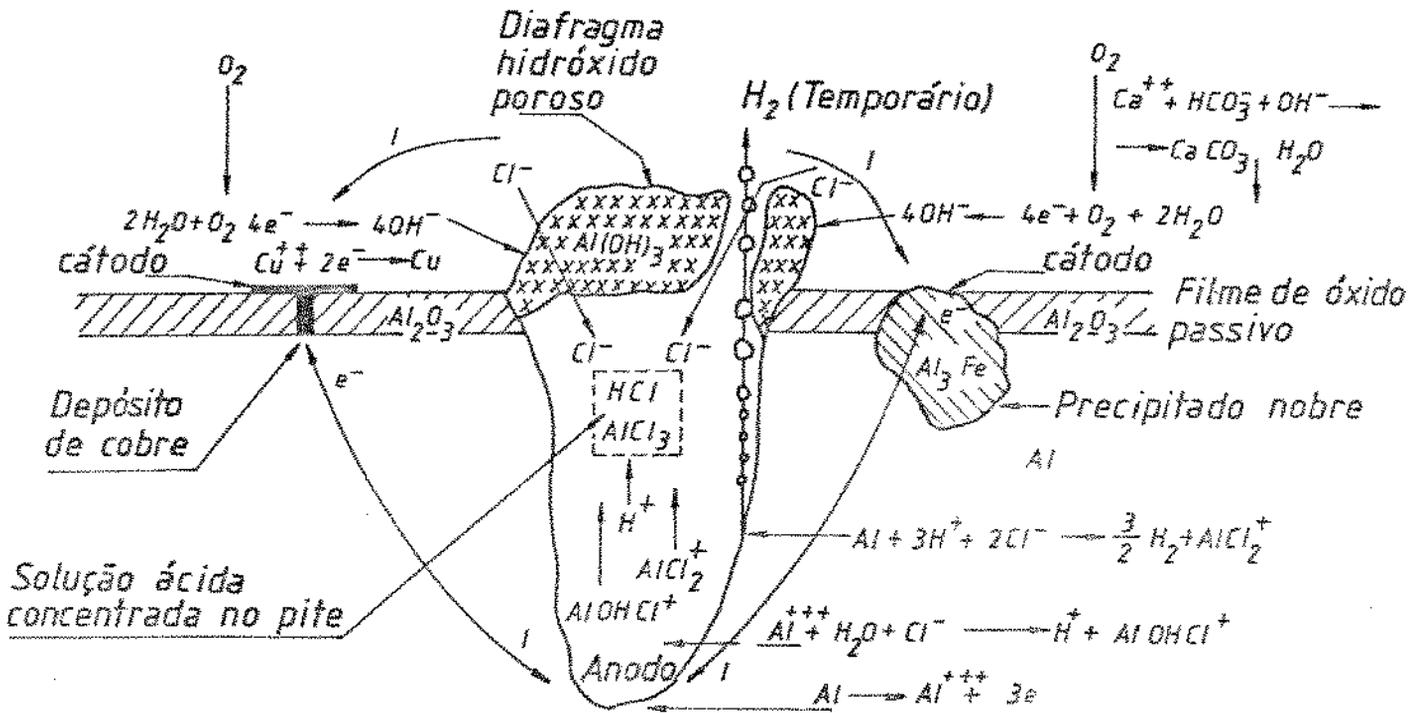
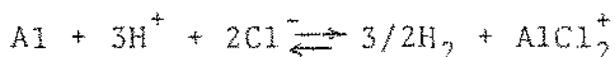
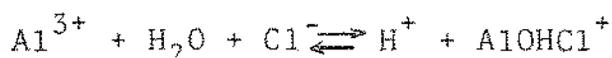
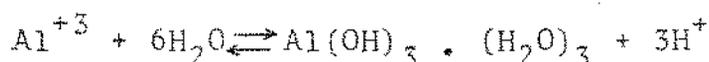
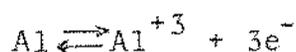


FIGURA 11 - Mecanismo de crescimento do pite no alumínio.³⁶

O mecanismo de propagação mais aceito, proposto por HÜBNER e WRANGLER³⁶ é ilustrado na figura 11. As partículas intermetálicas de ferro, $FeAl_3$, são mais nobres que a matriz e agem como cátodo. Os íons de cobre, quando presentes no eletrólito, podem depositar sobre estes compostos aumentando a sua eficiência. As falhas do óxido não apassivadas apresentam um comportamento anódico. O bicarbonato e o oxigênio agem como despolarizantes catódicos e os íons cloreto atuam promovendo uma acidificação do eletrólito no interior do pite. As reações anódicas que produzem a acidez localizada e mantêm a dissolução do alumínio foram também sugeridas pelos autores³⁶:



Assim sendo estão presentes todos os agentes da célula de corrosão: o ânodo, o cátodo, o eletrólito e o despolarizante. Através da passagem de corrente o alumínio é dissolvido (no fundo do pite mantido a um pH baixo) e transformado em hidróxido (na boca do pite a um pH intermediário) e o pite é então chamado *auto-sustentável*.

As heterogeneidades das ligas, tais como intermetálicos e partículas de segunda fase, assumem uma maior importância no processo de propagação do pite ao contrário dos passos anteriores onde a participação do filme de óxido era preponderante.

Para a identificação das reações que ocorrem durante a propagação do pite é necessário conhecer a composição química do eletrólito no interior do pite (pH, concentração dos íons e ânions) que como se sabe é substancialmente diferente do eletrólito externo.

Os estudos efetuados com esse objetivo procuraram analisar a solução no interior de pites, frestas e trincas de corrosão sob tensão, tanto naturais como artificiais, usando principalmente a técnica de congelamento da solução interna proposta por BROWN³⁷.

LE e FOLEY³⁸ analisando a solução no interior de uma trinca de corrosão sob tensão estabeleceram os valores de pH e da concentração de Al^{+3} para quatro eletrólitos diferentes cujos resultados estão resumidos nas tabelas 4 e 5.

Observa-se em todos os casos a presença de íons Al^{+3} e uma diminuição do pH sendo que o valor mais aceito, em soluções de NaCl, é de $pH=3,5^{24}$.

O comportamento eletroquímico das heterogeneidades superficiais associado à composição do eletrólito interno são os fatores determinantes no processo de propagação do pite.

É importante ressaltar que o processo de propagação do pite é basicamente diferente do processo de início. Enquanto que as reações iniciais estão relacionadas com as interações químicas ou físicas do filme de óxido com o eletrólito, a propagação do pite envolve a interação do alumínio metálico diretamente com o eletrólito que é alterado com o progresso das reações.

2.4 - INFLUÊNCIA DOS MICROCONSTITUINTES NA CORROSÃO LOCALIZADA DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

As ligas de alumínio silício possuem menor resistência à corrosão que o alumínio comercialmente puro, que por sua vez é inferior ao alumínio de elevada pureza³⁹. Apesar desse efeito as ligas desse grupo são bastante empregadas na prática sendo indicadas principalmente para fundição.

Aproveitando o baixo ponto de fusão do alumínio, a adição do silício promove um baixo índice de retração, excelente fluidez e ainda melhora a resistência mecânica.

Os estudos efetuados com esse objetivo procuraram analisar a solução no interior de pites, frestas e trincas de corrosão sob tensão, tanto naturais como artificiais, usando principalmente a técnica de congelamento da solução interna proposta por BROWN³⁷.

LE e FOLEY³⁸ analisando a solução no interior de uma trinca de corrosão sob tensão estabeleceram os valores de pH e da concentração de Al^{+3} para quatro eletrólitos diferentes cujos resultados estão resumidos nas tabelas 4 e 5.

Observa-se em todos os casos a presença de íons Al^{+3} e uma diminuição do pH sendo que o valor mais aceito, em soluções de NaCl, é de $pH=3,5$ ²⁴.

O comportamento eletroquímico das heterogeneidades superficiais associado à composição do eletrólito interno são os fatores determinantes no processo de propagação do pite.

É importante ressaltar que o processo de propagação do pite é basicamente diferente do processo de início. Enquanto que as reações iniciais estão relacionadas com as interações químicas ou físicas do filme de óxido com o eletrólito, a propagação do pite envolve a interação do alumínio metálico diretamente com o eletrólito que é alterado com o progresso das reações.

2.4 - INFLUÊNCIA DOS MICROCONSTITUINTES NA CORROSÃO LOCALIZADA DAS LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

As ligas de alumínio silício possuem menor resistência à corrosão que o alumínio comercialmente puro, que por sua vez é inferior ao alumínio de elevada pureza³⁹. Apesar desse efeito as ligas desse grupo são bastante empregadas na prática sendo indicadas principalmente para fundição.

Aproveitando o baixo ponto de fusão do alumínio, a adição do silício promove um baixo índice de retração, excelente fluidez e ainda melhora a resistência mecânica.

TABELA 4 - Valores de pH da solução no interior de uma trinca de corrosão sob tensão³⁸

ELETRÓLITO	pH			
	INTERIOR DA TRINCA	REGIÃO C/ PRODUTO DE CORROSÃO	REGIÃO DA PRÉ-TRINCA	INTERIOR DA SOLUÇÃO
IN NaCl	3,0-3,2	4,2-4,5	4,6-5,0	7,0-7,2
IN NaClO ₄	6,1-6,3	6,6-6,9	6,9-7,2	7,0-7,2
IN NaNO ₃	5,9-6,1	6,6-6,9	7,0-7,2	7,0-7,2
IN Na ₂ SO ₄	6,1-6,3	2,8-3,0	4,0-4,3	7,0-7,2
H ₂ O	6,6-6,9	6,9-7,2	6,9-7,2	6,9-7,2

TABELA 5 - Análise da concentração de íons Al^{+3} na solução do interior de uma trinca de corrosão sob tensão³⁸

CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Al^{+3} (MOLAR)		
Eletrólito	Região da Trinca	Região da Prê-trinca
1N NaCl	0,025 (10)*	0,36 (5)
1N $NaClO_4$	0,008 (9)	0,39 (8)
1N $NaNO_3$	0,005 (5)	0,18 (5)
1N Na_2SO_4	0,005 (5)	0,36 (6)
H_2O	-	-

* Número de medições efetuadas para obter o valor

A influência dos constituintes na resistência à corrosão dessas ligas depende da natureza e quantidade dos elementos presentes e também da forma e distribuição desses elementos dentro da liga. Desse modo um mesmo elemento pode apresentar um comportamento distinto dentro de uma liga se ele forma uma fase única, dissolvendo-se no alumínio (solução sólida) ou se ele fica distribuído na matriz na forma de compostos intermetálicos.

A literatura mostra^{17,40} que os elementos constituintes das ligas de alumínio que entram em solução sólida possuem um menor efeito prejudicial na resistência à corrosão do que os que, possuindo baixa solubilidade no alumínio, são rejeitados pela matriz ficando dispersos na forma de compostos intermetálicos. O silício se encaixa nesse último caso uma vez que a sua solubilidade no alumínio é menor que 0,05% na temperatura ambiente, podendo ser aumentada para 0,5 a 0,8 a 500°C. Através de um tratamento térmico adequado pode-se reter em solução sólida um máximo de 0,5% de silício no alumínio. Nas ligas alumínio-silício costuma-se adicionar uma quantidade bem maior do que esse máximo e, portanto, todas as ligas desse grupo possuem em sua microestrutura uma segunda fase constituída basicamente de silício puro.

A tabela 6 apresenta o potencial de eletrodo de soluções sólidas do alumínio e seus constituintes. Através dessa tabela podemos observar que o silício com um potencial de eletrodo mais nobre possui um comportamento catódico com relação à solução sólida de alumínio, e forma células localizadas promovendo um ataque preferencial da solução sólida, como é mostrado na figura 12. Entretanto o efeito do silício na resistência à corrosão dessas ligas é mínimo uma vez que as partículas de silício estão altamente polarizadas e produzem uma baixa densidade de corrente⁴². Segundo GODARD⁴⁰ essas ligas isentas de cobre possuem boa resistência à corrosão e podem ser usadas em muitos meios sem qualquer proteção.

A resistência à corrosão dessas ligas é promovida pela formação de um óxido escuro que contém segundo PATTEN⁴³ partículas finas de silício dispersas, dióxido de silício e óxido de alumínio. Essa camada possui uma alta resistência à passagem de corrente, tornando essas ligas resistentes à corrosão generalizada e susceptí-

TABELA 6 - Potencial de corrosão de soluções sólidas de alumínio e seus constituintes⁴¹

Solução sólida ou constituinte	Potencial [V] (a)	Solução sólida ou constituinte	Potencial [V] (a)
Mg_2Al_2	-1,24	99,95 Al	-0,85
Al + 4%MgZn ₂ (b)	-1,07	Al + 1%Mg ₂ Si (b)	-0,83
Al + 4%Zn (b)	-1,05	Al + 1%Si (b)	-0,81
MgZn ₂	-1,05	Al + 2%Cu (b)	-0,75
CuMgAl ₂	-1,00	CuAl ₂	-0,73
Al + 1%Zn (b)	-0,96	Al + 4%Cu(b)	-0,69
Al + 7%Mg (b)	-0,89	FeAl ₃	-0,56
Al + 5%Mg (b)	-0,88	NiAl ₃	-0,52
Al + 3%Mg (b)	-0,87	Si	-0,26
MnAl ₆	-0,85		

(a) Potenciais com referência ao eletrodo de calomelano 0,1N, medidos em solução aquosa de NaCl-53g/l + 3g/l de H₂O₂ a 25°C.

(b) Solução sólida



FIGURA 12 - Corrosão preferencial do alumínio numa liga de alumínio, 10%Si, 0,5%Fe¹.

Condições de ensaio

E inicial = -0,700 mV

Taxa de varredura = 50 mV / min.

Eletrodo de referência = Ag Ag Cl

Temperatura = 27°C

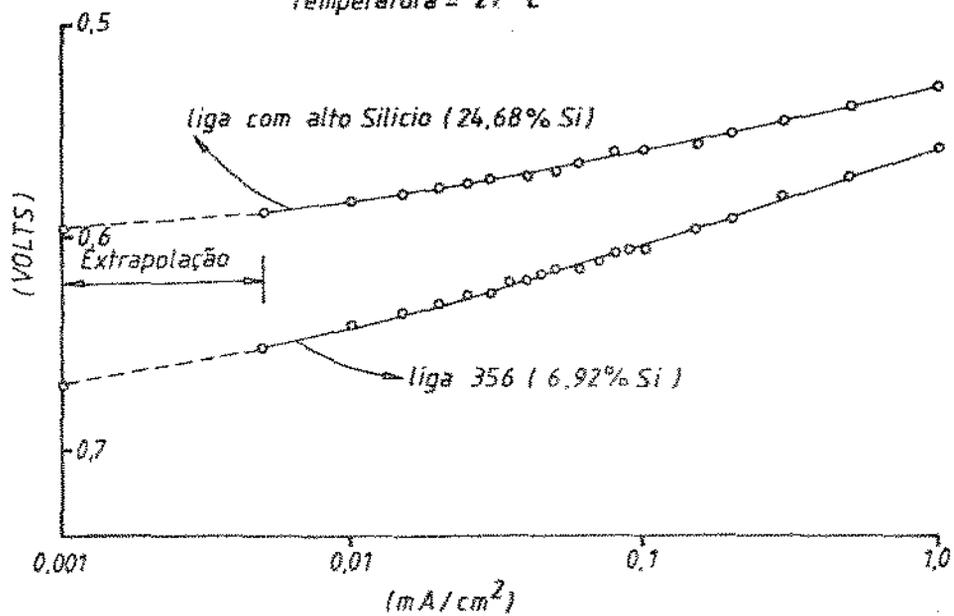


FIGURA 13 - Curvas de polarização anódica das ligas com 6,0%Si e 24%Si⁴³.

vel à corrosão por pites.

Poucos estudos foram feitos para verificar a influência da quantidade de silício na resistência à corrosão das ligas.

PATTEN⁴³, num trabalho comparativo entre duas ligas do grupo Al-Si, afirma que a liga hipereutética (com 24,68%Si) é mais resistente à corrosão em meios cloretados do que a hipoeutética (com 6,92%Si), devido à formação de um filme de óxido mais espesso e resistente nas ligas com maior teor de silício. O autor não apresentou no trabalho a caracterização metalográfica das ligas estudadas e não analisou o comportamento da liga eutética. A figura 13 apresenta as curvas de polarização anódicas obtidas pelo autor em solução de cloreto de sódio a 3%.

O silício, além de estar presente na forma de cristais primários, reage com outros metais como o ferro e o magnésio formando outros compostos intermetálicos. A influência desses metais na resistência à corrosão dessas ligas será descrito em detalhes a seguir.

a - Influência do cobre

A literatura é bastante contraditória quanto ao efeito desse elemento quando presente em pequena porcentagem.

Pesquisadores alemães⁴⁴, por meio de ensaios em névoa salina, câmara úmida e atmosfera industrial estabeleceram que não há diferença marcante na corrosão do silumin (Al-12%Si) com teores de cobre variando de 0,1 a 1,0%. Segundo os autores, o aumento do teor de cobre até 0,24% parece não ter influência maléfica no comportamento à corrosão quando determinado por perda de peso. Com relação a susceptibilidade a corrosão por pites afirmam que não há diferença marcante entre amostras contendo 0,52% de cobre e aquelas com menores teores.

GODARD⁴⁰ afirma que a presença de pequenos teores de cobre nessas ligas (por exemplo, 0,15%) tende a promover baixa taxa de pites penetrativos.

Pesquisadores da Alcoa⁴⁵, trabalhando com ligas alumínio-12% silício com teores de cobre de 0,05% e 1,2% e após exposição por dezesseis anos em atmosfera marinha e industrial, concluíram não haver diferença significativa na taxa de corrosão apresentada pelos corpos de prova. Entretanto, após um ano de teste em névoa salina verificaram que os corpos de prova com maior teor de cobre (1,2%) apresentavam uma taxa de corrosão duas vezes e meia maior do que aqueles com 0,05%

COLWELL⁴⁶, em testes elaborados na ASTM e usando uma versão comercial de liga alumínio-12% silício com conteúdo de cobre variando de 0,09% a 0,42%, afirma que não encontrou mudança nas propriedades mecânicas dos dois corpos de prova, após um período de exposição atmosférica de dez anos em diversas localidades. No mesmo trabalho COLWELL⁴⁶ estudou o comportamento das ligas em teste de imersão alternada, por cinquenta e duas semanas em solução de cloreto de sódio 3,5% e exposição a névoa salina. Apenas no teste em névoa salina, a liga com alto teor de cobre se mostrou inferior às demais, mantendo as mesmas qualidades nos demais testes como pode ser observado através das figuras 14 e 15.

Deve-se notar entretanto que a liga comercial usada pelo autor apresenta, além do cobre, outras impurezas como o magnésio e o zinco que podem ter neutralizado o efeito maléfico do cobre.

WHITAKER^{17,47,48}, em uma extensiva revisão sobre a influência de várias impurezas metálicas no comportamento à corrosão das ligas de alumínio, afirmou que o cobre é prejudicial como impureza em várias ligas de alumínio, entre elas o silumin (Al-12%Si). Ela cita, entretanto, uma série de autores que acreditam que o cobre pode ser tolerado até 1,0% em várias aplicações.

Resumindo as informações concluímos que o cobre como impureza apresenta um pequeno efeito maléfico até o limite de solubilidade, e para teores acima desse limite o efeito prejudicial do cobre aumenta pois as partículas intermetálicas de cobre agem despo-

IVa: Al-4,0%Si com baixo teor de impurezas
 Va: Al-12,0%Si com baixo teor de impurezas
 V: Al-12%Si comercial

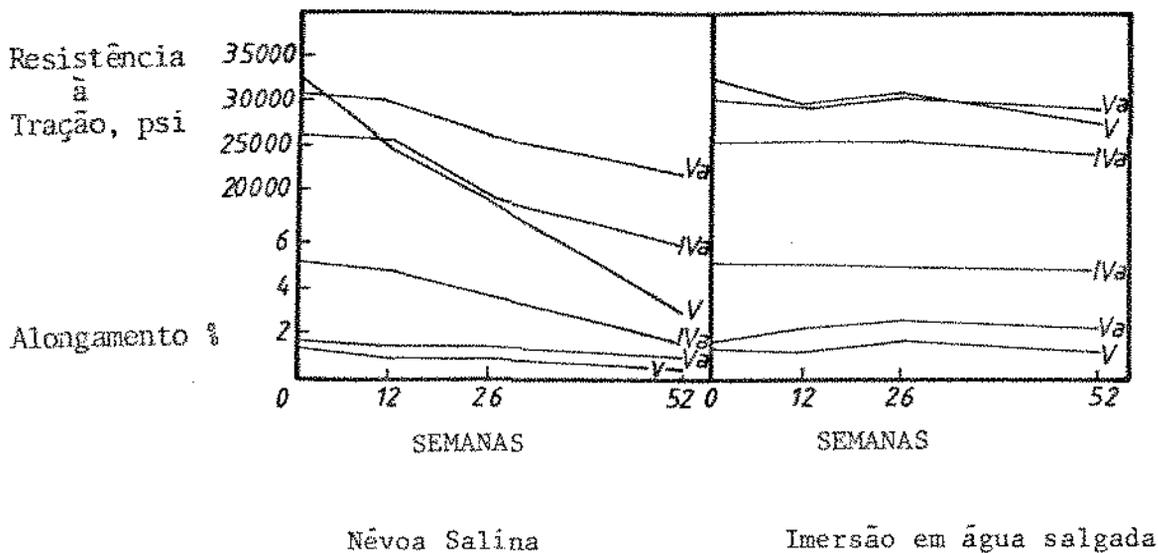


FIGURA 14 - Efeito da corrosão na resistência à tração e alongamento⁴⁶.

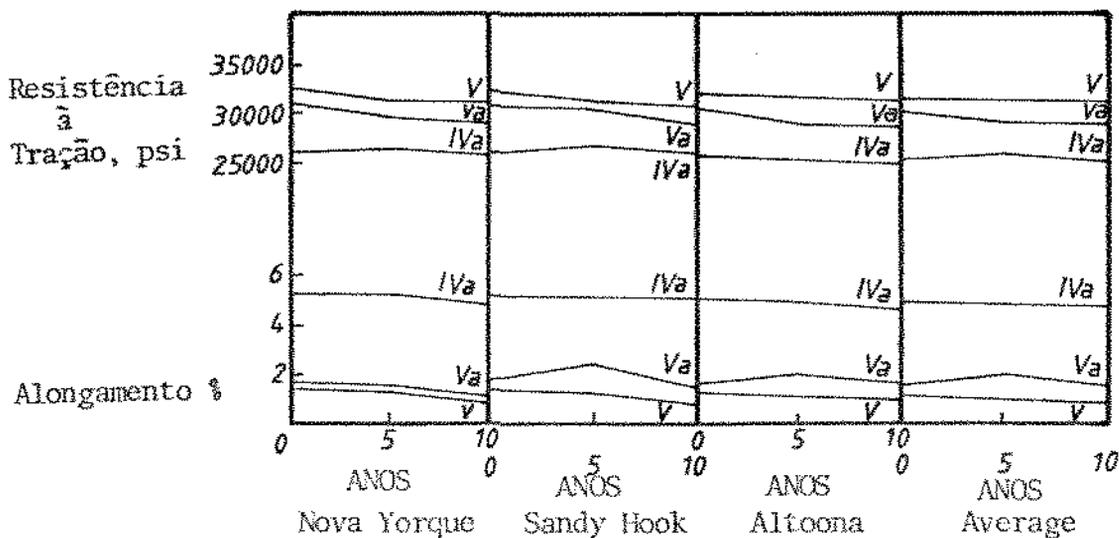


FIGURA 15 - Efeito da exposição atmosférica na resistência à tração e alongamento⁴⁶.

larizando a curva catódica. As divergências dos resultados em alguns casos são devidas principalmente aos diferentes meios usados pelos pesquisadores.

b - Influência do Ferro

O ferro é a impureza mais comum nas ligas alumínio-silício e possui um efeito prejudicial na resistência à corrosão.

O ferro possui uma baixa solubilidade no alumínio (aproximadamente 0,05% a 500°C) sendo rejeitado da matriz durante a solidificação, ficando disperso na forma de constituintes intermetálicos.

GUMINSKI⁴⁹ mostrou que esses constituintes podem ser classificados em três grupos dependendo do seu comportamento eletroquímico com relação à matriz. Ele mostrou que o FeAl_3 oxida na mesma razão que a matriz; o α , Fe-Si, oxida a uma taxa menor e o β , Al-Fe-Si, é essencialmente inerte. Uma vez que o FeAl_3 é oxidado, e como é sabido que o óxido de ferro é catódico com relação ao alumínio, o autor concluiu que o FeAl_3 é catódico na corrosão e é prejudicial. Essa influência pode ser acentuada se houver traços de íons de cobre (aproximadamente 0,1 ppm) no eletrólito, conforme mostraram MURRAY e colaboradores⁵⁰. Os íons de cobre podem se depositar sobre o precipitado rico em ferro aumentando ainda mais a eficiência da reação catódica.

STEINER-RAINER⁵¹ comparou a resistência à corrosão de duas ligas fundidas de silumin (Al-12%Si) uma comercialmente pura e outra de elevada pureza. A única diferença estava no teor de ferro que era de 0,31% e 0,08% respectivamente. As amostras foram imersas sob tensão (momento torçor) em uma solução de cloreto de sódio a 3,0% mais 1% de ácido clorídrico. Os autores concluíram que, sob essas condições, as amostras com menor teor de ferro possuem uma maior resistência à corrosão, por apresentar um tempo três vezes mais longo para atingir uma mesma deformação pré-estabelecida.

Esses resultados coincidem com os encontrados por GUMINSKI e colaboradores⁴⁹ que afirmam que as partículas de FeAl_3 são

mais nobres e diminuem a resistência à corrosão agindo como cátodos.

Estudando a corrosão por pites HUBNER e WRANGLER³⁶ também apresentaram um mecanismo de crescimento de pites onde o ferro, presente como $FeAl_3$, participa consumindo os elétrons produzidos na reação anódica do alumínio conforme mostrado na figura 11.

c - Influência do Manganês

Existe um consenso a respeito do efeito benéfico do manganês na resistência à corrosão das ligas de alumínio, tanto fundidas como trabalhadas. Uma razão para esse efeito é que o composto $MnAl_6$ reage com o ferro e introduz este elemento na solução sólida, reduzindo portanto a quantidade de precipitados de ferro que, como vimos, é prejudicial na corrosão do silumin.

NOWOTNY e MARQUARDT⁵² concluíram que a adição de 0,5% de manganês impede a formação do precipitado de ferro no silumin. Segundo os autores, o manganês forma um composto ternário Al-Si-Mn ($Al_{12}Si_2Mn_3$) onde o manganês pode numa grande extensão ser substituído pelo ferro. Além disso o composto ternário formado $(MnFe)Al_6$ é mais pesado que o alumínio, e, desse modo, decanta durante a fusão do metal, arrastando o ferro consigo e diminuindo o teor dessa impureza.

RAINOR⁵³ concluiu que apesar de a solução do ferro na fase $MnAl_6$ consistir na substituição do manganês pelo ferro, átomo por átomo, o mesmo não acontece com outros elementos, tais como o cobre, cobalto e níquel, que são considerados prejudiciais para a resistência à corrosão da liga. Portanto, não se pode esperar que a adição de manganês neutralize o efeito maléfico provocado por esses outros elementos.

d - Efeito de Outros Elementos

O zinco apresenta uma influência que depende do pH do meio. Ele tende a reduzir a resistência à corrosão em meios ácidos e a aumentá-la em meios alcalinos, e em muitos meios

neutros possui pequeno efeito maléfico⁴⁰. Pequenos teores desse elemento, até um máximo de 1,66%, parece não ter influência significativa conforme concluíram LEES e HALL⁵⁴.

O **chromo** pode ser adicionado para melhorar as características de resistência mecânica sendo que adições da ordem de 0,1% a 0,3% melhoram a resistência à corrosão sob tensão⁴⁰.

O **estanho** reduz a resistência à corrosão do silumin mesmo quando presente em pequenos teores. A presença de 0,46% de estanho tem um pior efeito do que 0,49% de níquel ou 1,2% de cobre⁵⁵.

O **titânio** é um elemento comumente utilizado para refinar os grãos de uma liga. A presença de pequenos teores desse elemento não interfere na resistência à corrosão da liga⁴⁰.

O teor de **magnésio** na liga silumin é restrito a 0,10% por causa dos efeitos maléficos na ductilidade.

BONSACK⁵⁵ afirma que não há efeito maléfico na resistência à corrosão. LEES e HALL⁵⁴ concluíram, após testes em névoa salina, que 0,05% desse elemento não tem efeito significativo na corrosão do alumínio -10% silício.

GODARD⁴⁰ afirma que o **magnésio** tende a melhorar a resistência à corrosão das ligas de alumínio em soluções alcalinas.

O **níquel** tende a reduzir a resistência à corrosão, porém em menor intensidade do que o cobre⁴⁰. Teores da ordem de 0,49% já provocam uma redução na resistência à corrosão.

O **chumbo** pode ser adicionado para melhorar a usinabilidade das ligas de alumínio e segundo GODARD⁴⁰ não interfere na resistência à corrosão nas ligas de alumínio-silício.

Vários autores^{56,57} afirmam que em pequenos teores da ordem de 0,05% não interferem na resistência à corrosão.

Pouca coisa tem sido publicada com relação a outros elementos com a maioria das informações sem um estudo metalúrgico profundo.

O sódio é adicionado na forma de um sal para promover a modificação, e alguns traços desse elemento podem ficar retidos na matriz como impurezas. DAROVISKI⁵⁷ afirma que esse elemento pode causar corrosão intergranular e deve ser mantido abaixo de 0,04%. BAILEY⁵⁸ também concluiu que esse elemento é prejudicial estudando ligas com teores de 0,09% a 0,116% de sódio.

WHITAKER^{17,47} em sua revisão cita o cobalto, a prata e o vanádio como apresentando um efeito prejudicial e o antimônio como benéfico.

e - Resumo

Após essas considerações podemos resumir que:

- O estanho é o elemento mais nocivo à resistência à corrosão do silumin. Teores da ordem de 0,46% de estanho tem pior efeito que 0,49% de níquel ou 1,2% de cobre e devem ser mantidos o mais baixo possível.

- O cobre e o níquel são os elementos de maior efeito prejudicial depois do estanho. Dependendo da aplicação o cobre pode ser tolerado até 1,0%.

- O ferro é a impureza mais comum e possui um efeito maléfico, entretanto pode ser neutralizado pelo manganês, desde que os teores sejam mantidos na proporção Fe:Mn 0,4-1,0%.

- O zinco apresenta um efeito que é dependente do pH do eletrólito.

- O chumbo, titânio e magnésio não interferem nos pequenos teores em que são empregados.

- O cromo tem pequena influência benéfica.

- O sódio apresenta um pequeno efeito maléfico, o mesmo ocorrendo com a prata, cobalto e o vanádio; o antimônio é benéfico.

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E ELETRODOS

Utilizou-se neste trabalho alumínio e silício com graus de pureza de 99,75% e 99,52% respectivamente, e ligas alumínio-silício com teores de 4,8%, 11,3% e 22,0% de silício.

As ligas foram preparadas no Laboratório de Fundição da Faculdade de Engenharia de Campinas (FEC-UNICAMP). As ligas foram obtidas em forno elétrico e posterior vazamento em lingoteiras de aço, com as condições de fusão e solidificação controladas e conforme o procedimento esquematizado abaixo:

- 1) Fusão do alumínio (800°C) recoberto com sais (Alflux-1*) para promover a desoxidação e proteger o banho;
- 2) Remoção da escória de óxidos;
- 3) Agitação mecânica por 20 segundos;
- 4) Adição do silício, mantendo a temperatura a 800°C.
- 5) Agitação mecânica por 3 minutos.
- 6) Nova adição de Alflux-1 introduzindo no interior do banho, por meio de 1 sino, sem provocar agitação.
- 7) Tratamento de modificação (Alflux-36*)
- 8) Remoção da escória.
- 9) Vazamento em lingoteiras de aço protegidas com dicote para solidificação.

*Alflux-1 e Alflux-36 são marcas registradas de Profundir S/A e foram empregados nas porcentagens recomendadas pelo fabricante

As análises químicas das ligas foram efetuadas na Gerência de Apoio Técnico do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da TELEBRÁS (Campinas) e chegou-se aos resultados apresentados na ta bela 7.

Os corpos de prova medindo 50x20x3mm foram obtidos por cortes dos lingotes e sofreram inicialmente um polimento mecânico com lixas d'água na sequência 150, 280, 500 e 600. Posteriormente procedeu-se a limpeza com os tratamentos superficiais indicados na norma ASTM-G1-81⁵⁹.

Corpos de prova em triplicata foram conectados a um bas tão de vidro por amarração com fio de náilon para ensaio de imersão.

Os eletrodos cilíndricos medindo $\varnothing=15,5\text{mm}$, $e=4,0\text{mm}$ foram obtidos a partir de cortes dos lingotes e após polimento mecânico (mesma sequência dos corpos de prova) foram imediatamente montados em um suporte de Tefzel* (Figura 16) que permite a exposição de 1 cm^2 da área do eletrodo.

3.2 - MÉTODOS DE ENSAIO

3.2.1. - Ensaio de Imersão

Os corpos de prova após a preparação descrita em 3.1, foram ensaiados por 1000 horas em imersão em uma solução a 3,0% de NaCl, pH=6,7, e temperatura controlada a 40°C.

A solução foi preparada com reagentes de grau analítico e água desmineralizada.

Após o ensaio as amostras foram submetidas a um tratamento de limpeza química conforme ASTM-G1-81⁵⁹ e analisadas quanto

* Tefzel é marca registrada da DuPont para um teflon modificado.

TABELA 7 - Análise química das ligas ensaiadas

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO NOMINAL	ELEMENTO %							
		Fe	Cu	Mn	Zn	Mg	Al	Si	Outros Ca, C, Ti e P
1	Al-4,8%Si	0,14	0,003	<0,01	<0,01	<0,01	>95,02	4,8	-
2	Al-11,3%Si	0,14	0,002	<0,01	<0,01	<0,01	>88,52	11,3	-
3	Al-22,0%Si	0,14	0,003	<0,01	<0,01	<0,01	>77,82	22,0	-
Al	-	0,13	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	>99,75	0,07	-
Si	-	0,02	0,002	0,01	<0,001	0,002	0,03	99,52	0,41

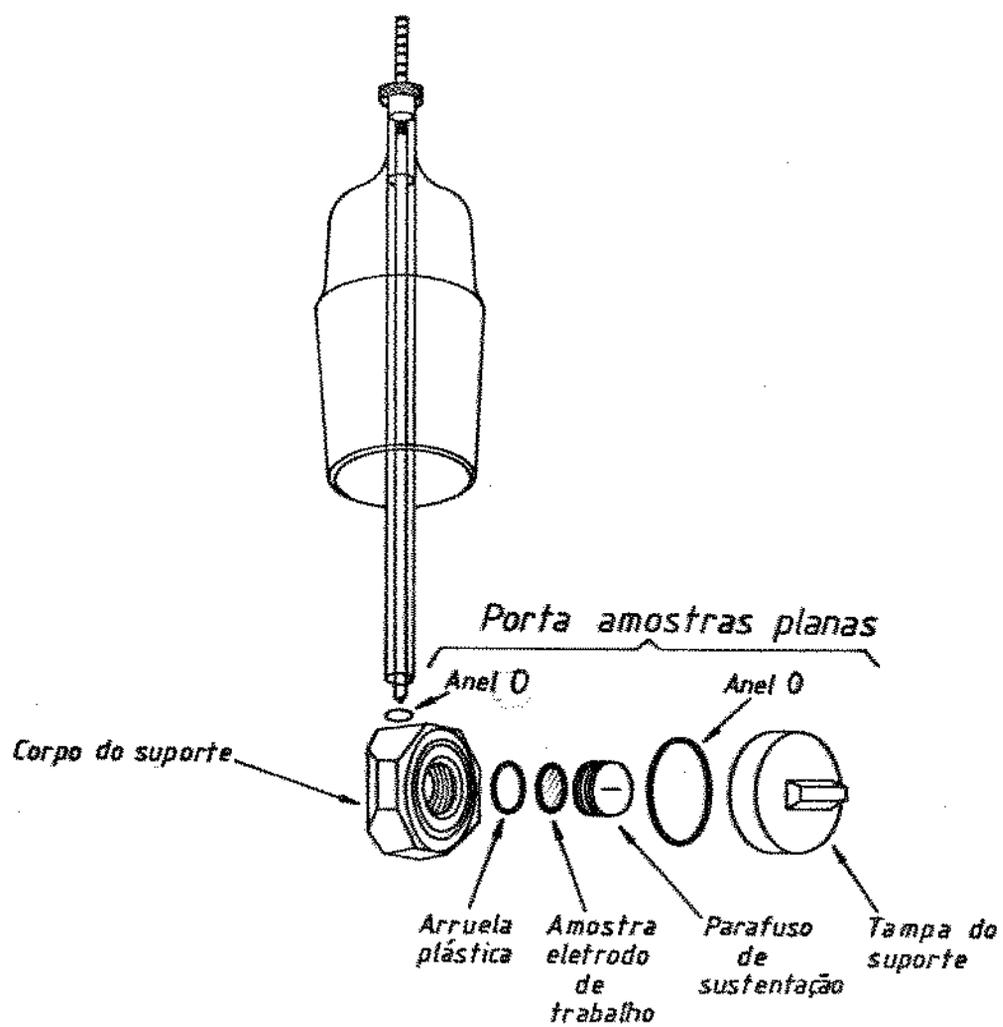


FIGURA 16 - Suporte para montagem de eletrodos.

a extensão do ataque corrosivo.

A superfície corroída foi analisada com o auxílio de uma lupa Wild Heerbrugg MPS-11 e por microscopia eletrônica de varredura com um microscópio Cambridge Stereoscan 250 MK-3 e microssonda Link 860 série 2. Posteriormente as amostras foram cortadas transversalmente polidas e analisadas com um microscópio óptico convencional modelo Versamet.

O ensaio de imersão e os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos nas dependências do Departamento de Engenharia de Materiais da Robert Bosch Ltda.

3.2.2 - Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram efetuados utilizando-se um potenciostato eletrônico da EG&G Princeton Applied Research modelo PAR-273, comandado por um microcomputador Apple-IIe*.

Ao se polarizar um corpo de prova de alumínio não se obtém instantaneamente um valor estável da corrente o que levou muitos pesquisadores^{14,25,62} a optar pela técnica quase potenciodinâmica⁶³ para efetuar as curvas de polarização, principalmente porque as menores velocidades de varredura permitidas pelos equipamentos ainda eram insuficientemente baixas para permitir a estabilização da corrente, para cada valor de potencial aplicado. Esta técnica consiste em se polarizar o corpo de prova com degraus de potenciais de 20 mV e esperar um tempo de 5 a 10 minutos para efetuar a leitura de corrente de corrosão.

O desenvolvimento dos equipamentos modernos minimizou esse problema por permitir velocidades de varredura tão baixas quanto 0,001 mV/s, disponível no potenciostato PAR-273 usado neste trabalho.

* Apple é marca registrada da Apple Computer Inc.

Ensaio^s preliminares indicaram uma boa correlação entre os resultados obtidos por técnica quase potenciodinâmica (degrau de potencial de 20 mV durante 10 minutos) e potenciodinâmica com taxa de varredura de 0,1 mV/s. Assim sendo, decidiu-se utilizar neste trabalho, a técnica potenciodinâmica ($S=0,1$ mV/s) devido à rapidez e facilidade em se obter os resultados.

A figura 17 mostra uma representação esquemática do sistema utilizado; a figura 18 dá uma visão geral dos equipamentos empregados.

As curvas de polarização anódica e catódica foram levantadas em triplicatas, utilizando-se uma cédula de polarização de vidro pirex contendo um capilar de Luggin e um dispositivo para efetuar o desarejamento. A solução, quando especificado, foi desarejada por 60 min antes do ensaio por passagem de nitrogênio de elevada pureza, mantendo-se a circulação durante o ensaio.

Os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado e utilizou-se um fio de platina como contra eletrodo.

As curvas de polarização foram obtidas na temperatura de $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e os eletrodos permaneceram por 30 min no potencial de circuito aberto antes de se iniciar a varredura.

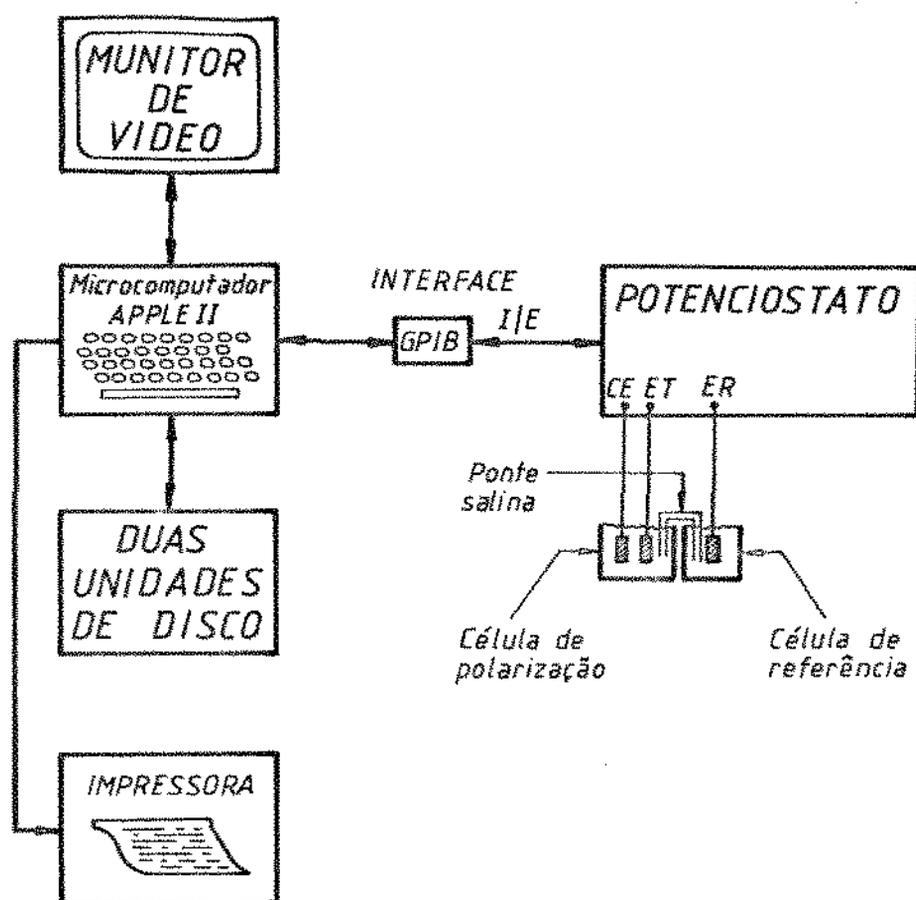


FIGURA 17 - Esquema do sistema de polarização utilizado no traçado das curvas de polarização.
 CE - contra eletrodo; ET - eletrodo de trabalho; ER - eletrodo de referência.

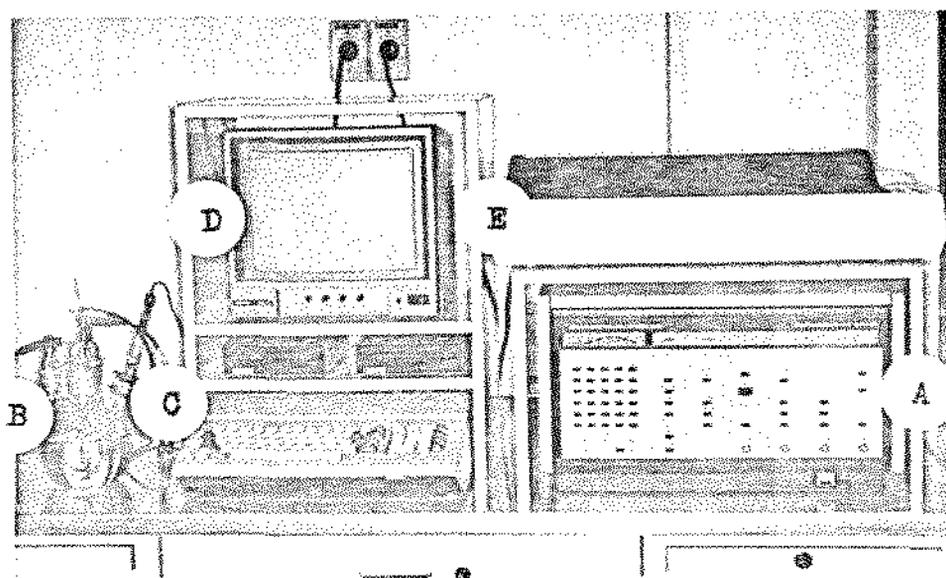


FIGURA 18 - Equipamento utilizado para os ensaios de polarização.
 A: Potenciostato; B: Célula de polarização; C: Microcomputador; D: Monitor de vídeo; E: Impressora.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E ANÁLISES DOS RESULTADOS

4.1 - RESULTADOS

(a) Análise Metalográfica

Foram efetuados exames metalográficos das ligas estudadas cujos resultados serão apresentados a seguir.

Nas figuras 19 e 20 são apresentadas as micrografias obtidas para a liga Al-4,8%Si onde se observou uma textura característica de liga hipoeutética parcialmente modificada contendo cristais de fase β (Si) com formas aciculares e alguns núcleos de eutético modificado distribuídos na solução sólida α .

Observou-se para a liga Al-11,3%Si, cujas micrografias estão nas figuras 21 e 22, uma configuração característica de liga eutética modificada, composta pela mistura das duas soluções sólidas α e β e onde os cristais de β estão menores, arredondados e finamente distribuídos sobre um fundo de α .

A liga Al-22,0%Si, cujas micrografias correspondentes estão nas figuras 23 e 24, apresentou uma estrutura composta de cristais de β (Si) grosseiros, equiaxiais de contornos regulares além de cristais de β menores de formato acicular distribuídos no eutético modificado.

(b) Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As observações por microscopia óptica permitem uma visualização dos microconstituintes das ligas que se encontram num mesmo plano metalográfico.

Através de um polimento eletrolítico podemos remover a



FIGURA 19 - Liga 1 (Al-4,8%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica - 42,5X.

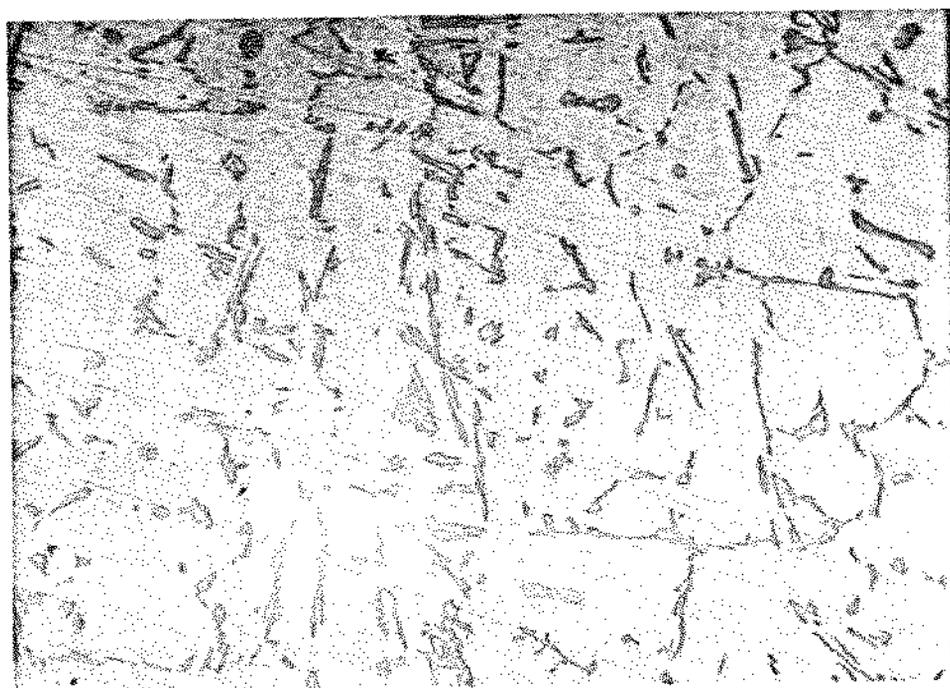


FIGURA 20 - Mesma secção da figura 19 com maior aumento - 170X.

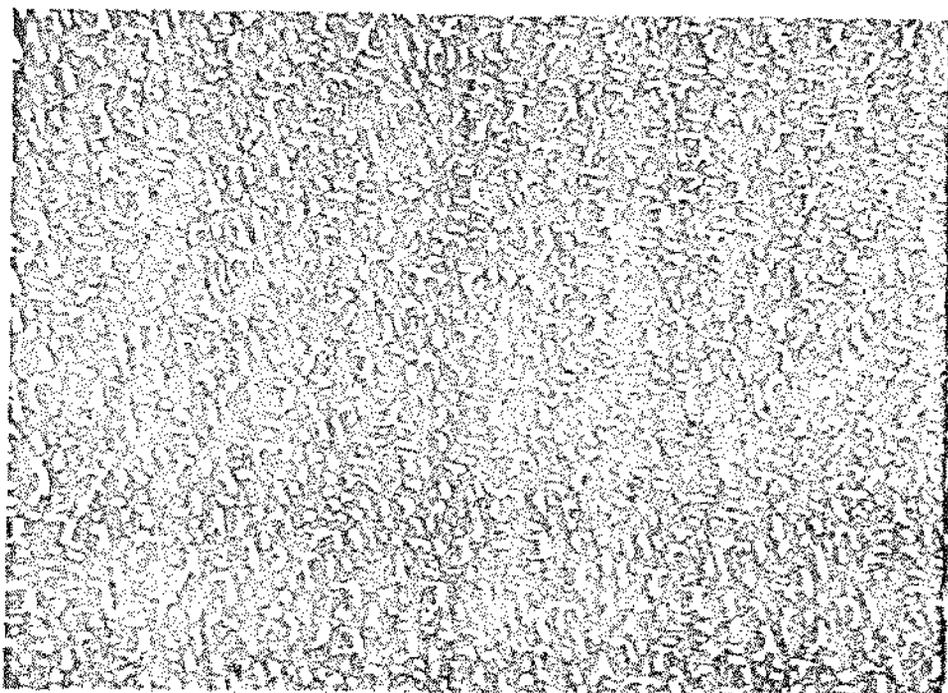


FIGURA 21 - Liga 2 (Al-11,3%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica - 42,5X.

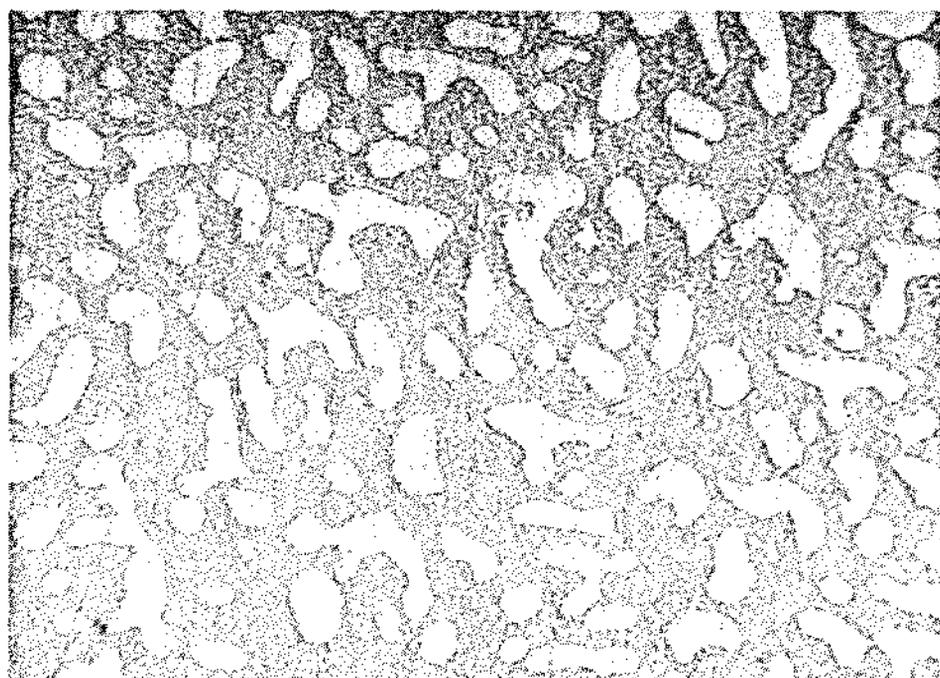


FIGURA 22 - Mesma secção da figura 21 com maior aumento - 170X.

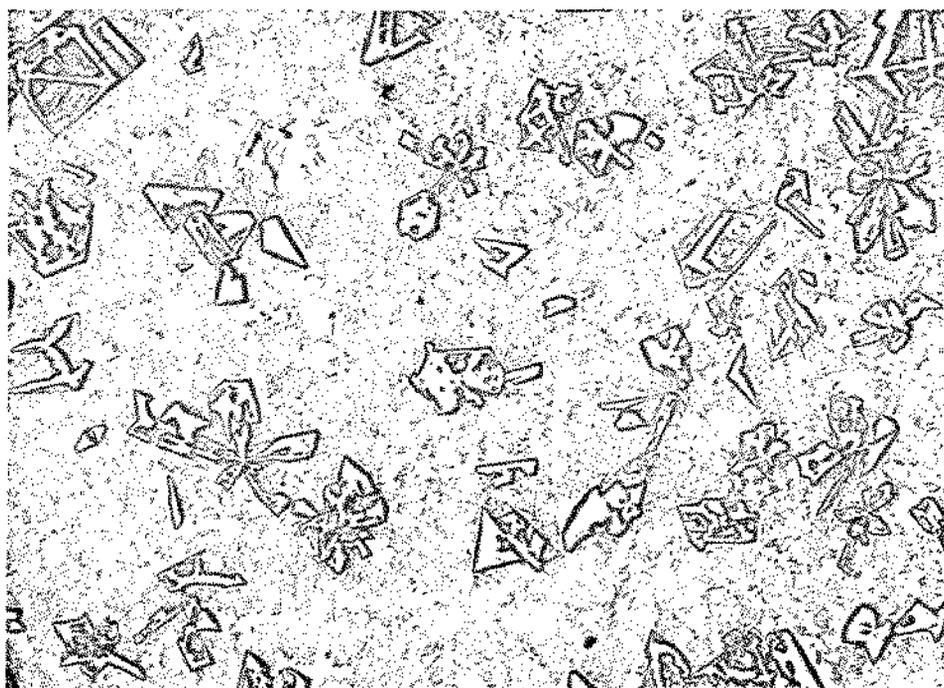


FIGURA 23 - Liga 3 (Al-22,0%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica - 42,5X.



FIGURA 24 - Mesma secção da figura 23 com maior aumento - 170X.

fase- α (alumínio) das ligas através de corrosão seletiva revelando a disposição da fase- β (silício), numa visualização tridimensional. O polimento eletrolítico foi feito em um equipamento Pollectrol Struers utilizando-se as recomendações existentes no Metals Handbook⁶⁰ que são:

- Prê-polimento mecânico até pasta de diamante de 6 μm
 - 800 ml de Etanol PA
- Eletrólito I-1
 - 140 ml de Água destilada
 - 60 ml de Ácido Perclórico
- Densidade de corrente $i = 0,2 \text{ A/cm}^2$
- Tempo de Polimento $t = 1'30''$

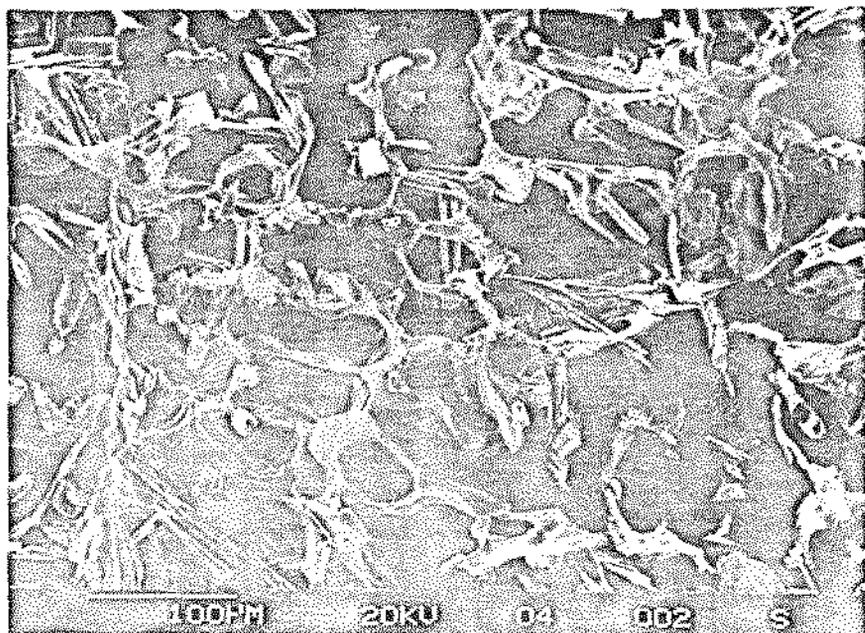
As amostras assim preparadas foram analisadas com microscopia eletrônica de varredura, devido à maior profundidade de foco, associada à possibilidade de identificar os elementos constituintes por microsonda (EDX).

As figuras 25a e 25c apresentam os resultados dessa análise encontrados para a liga Al-4,8%Si.

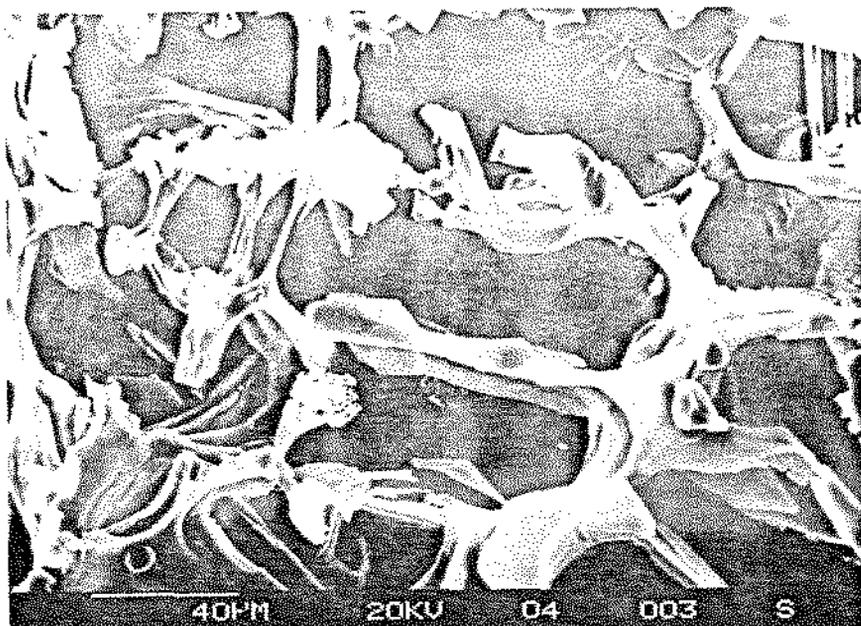
Observou-se que os cristais de silício que no microscópio óptico aparecem com agulhas isoladas, estão na realidade interligados formando um esqueleto contínuo dentro das células do eutético como sugerido por BAILEY³. Nas células do eutético modificadas a estrutura é mais entrelaçada com ramificações mais delgadas.

A análise da liga eutética Al-11,3%Si, apresentada nas figuras 26a a 26c, revelou uma estrutura composta de células arredondadas escuras que correspondem aos vazios referentes aos ramos das dendritas de α que foram removidos no polimento pelo ataque seletivo. Contornando essas células, pode-se observar uma estrutura contínua na forma de um esqueleto de ramos delgados e entrelaçados, constituído de silício (fase β) do eutético totalmente modificado.

As figuras 27a a 27c correspondem a liga hipereutética que apresentou uma estrutura composta de cristais grosseiros equiaxiais de silício (β) (visualizados apenas na figura 27a), além



(a) 200X

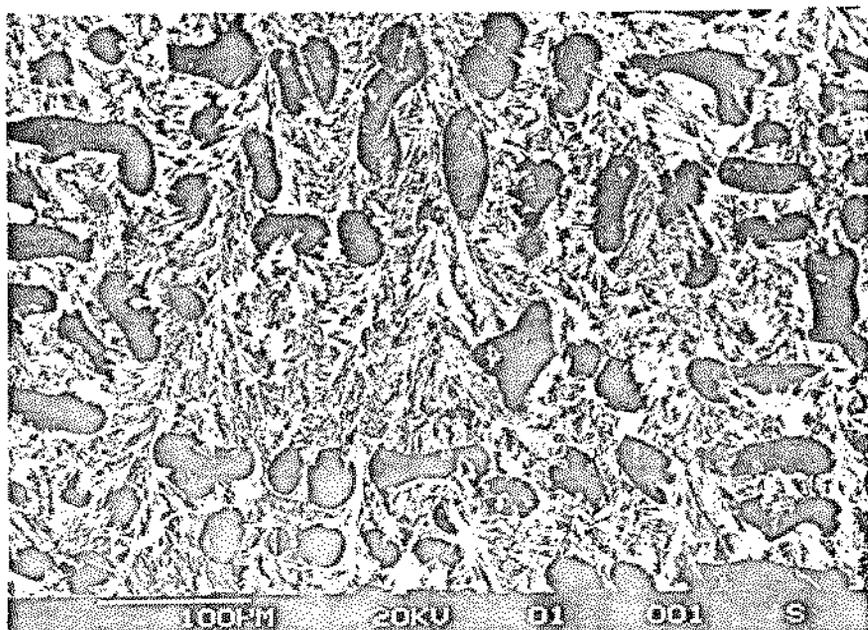


(b) 500X

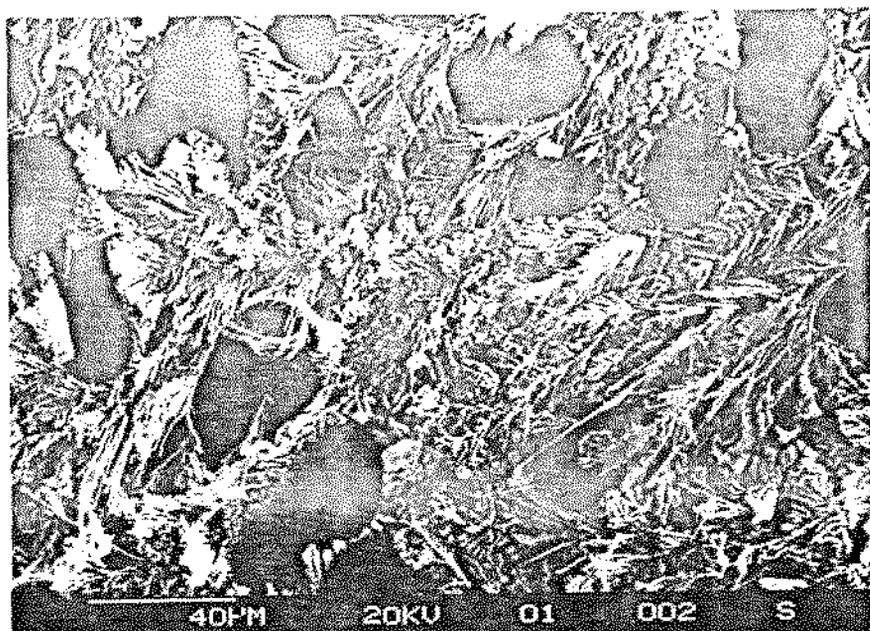


(c) 1000X

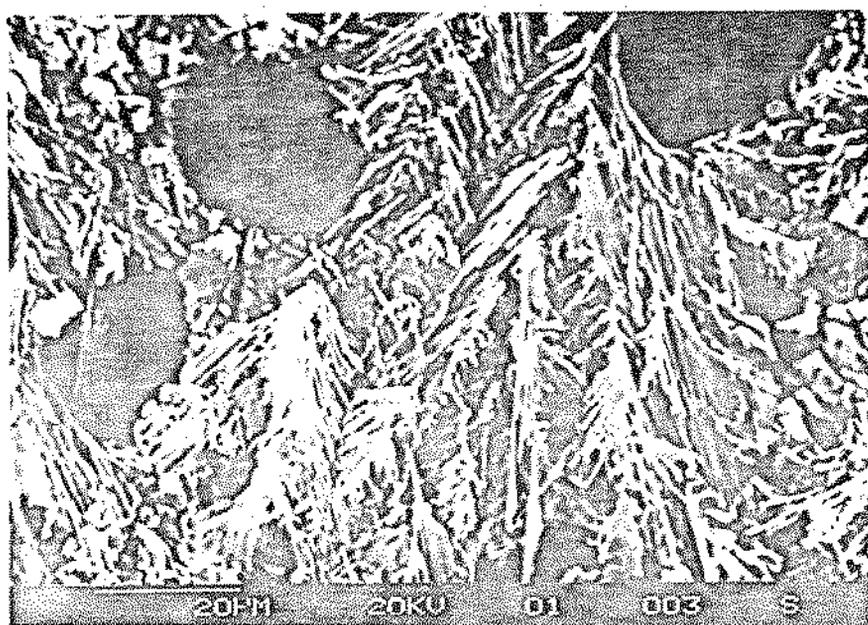
FIGURA 25 - Liga 1 (Al-4,8%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico.



(a) 200X

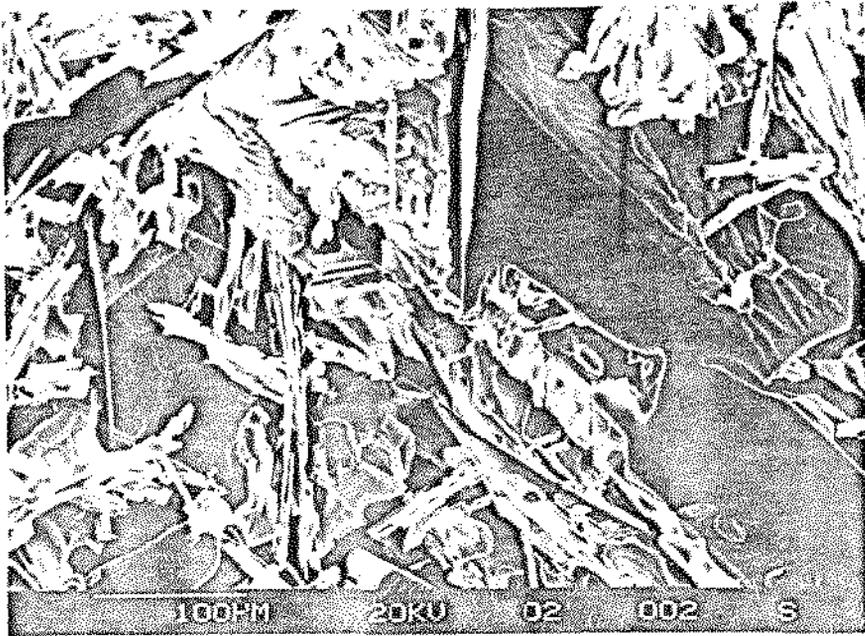


(b) 500X

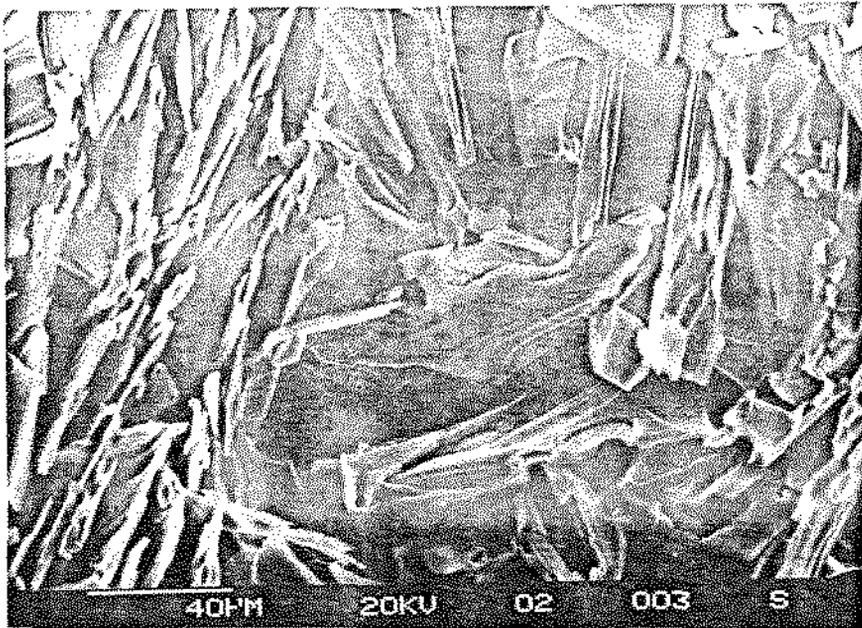


(c) 1000X

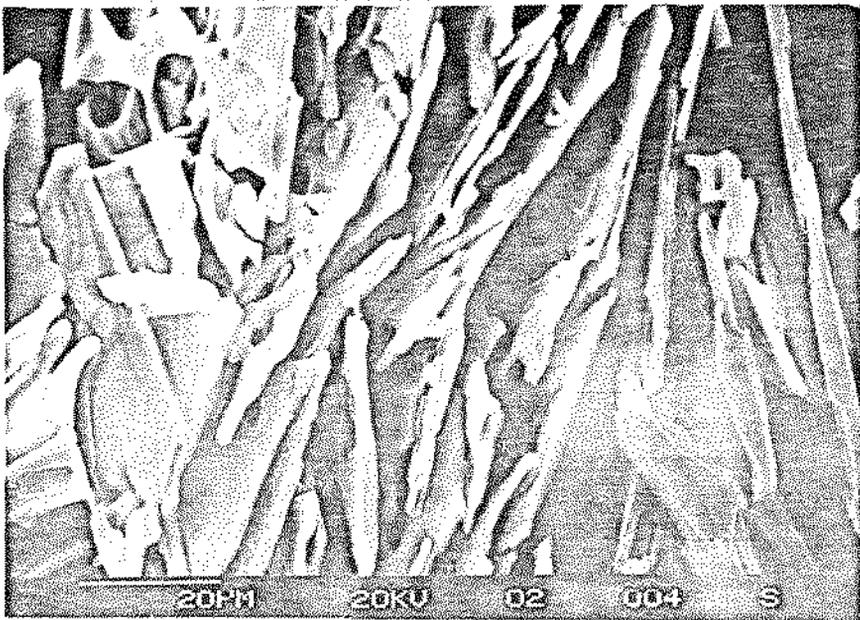
FIGURA 26 - Liga 2 (Al-11,3%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico.



(a) 200X



(b) 500X



(c) 1000X

FIGURA 27 - Liga 3 (Al-22,0%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico.

de outros cristais de silício (β) na forma de placas não alinhadas e com um menor grau de ramificações, dispersos no eutético.

(c) Ensaio de Imersão

- Análise Macroscópica

Observou-se após 1000 horas de ensaio, em pontos localizados na superfície de todos os corpos de prova, a formação de um depósito volumoso branco gelatinoso que é o produto de corrosão. As ligas com maior teor de silício apresentaram além disso um escurecimento superficial mais intenso. Após a limpeza química observou-se corrosão por pites nos corpos de prova das ligas 1, 2 e do alumínio comercialmente puro e por pites e seletiva nos corpos de prova da liga 3. Nas figuras 28a e 28d vê-se o aspecto macroscópico dos corpos de prova ensaiados.

A caracterização da extensão do ataque, feita conforme a norma ASTM G46-76⁶¹, é apresentada na tabela 8. Observou-se que o ataque foi ligeiramente mais intenso, com maior densidade e tamanho dos pites, nas ligas (corpos de prova 1, 2 e 3) do que no alumínio puro (corpos de prova 4). O aumento na porcentagem de silício nas ligas produziu um pequeno aumento na taxa de corrosão evidenciado pela densidade e profundidade dos pites que foram maiores com o aumento do teor de silício nas ligas.

Observou-se a mesma tendência de comportamento quanto ao tamanho dos pites, ou seja, maior diâmetro para maior teor de silício apenas entre as ligas Al-11,3%Si e Al-22,0%Si, sendo que a liga Al-4,8%Si apresentou pites com valores de diâmetro intermediários.

- Análise Microscópica

Uma vez examinadas macroscopicamente, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microssonda e posteriormente por microscopia óptica onde procurou-se escolher

a secção transversal que melhor representasse a extensão do ataque.

As figuras 29 a 36 apresentam a morfologia do ataque sofrido nos corpos de prova ensaiadas. Notou-se uma nítida diferença entre o ataque observado no alumínio puro (Figuras 29 e 30) e nas ligas (Figuras 31 a 36). No alumínio puro os pites distribuídos aleatoriamente na superfície apresentaram um aspecto irregular com muitas reentrâncias nas paredes laterais. Nas ligas 1 (Al-4,8%Si) e 2 (Al-11,3%Si) os pites ocorrem sempre em torno de precipitados de silício e tem um formato arredondado. A liga 3 (Al-22,0%Si) apresenta corrosão seletiva com a dissolução da fase α (alumínio quase puro) deixando expostos os cristais primários e do eutético de silício (Figuras 35 e 36) além de pites novamente irregulares contornando estes precipitados.

Na amostra 2 ficou bem evidente que o ataque é interden drítico e preferencial do alumínio do eutético. As análises por energia dispersiva de raios-X efetuada por microsonda nos pontos 1, 2 e 3 da amostra 2 (Figuras 37 a 39) e por microscopia óptica na secção transversal (Figura 40) confirmam esses resultados.

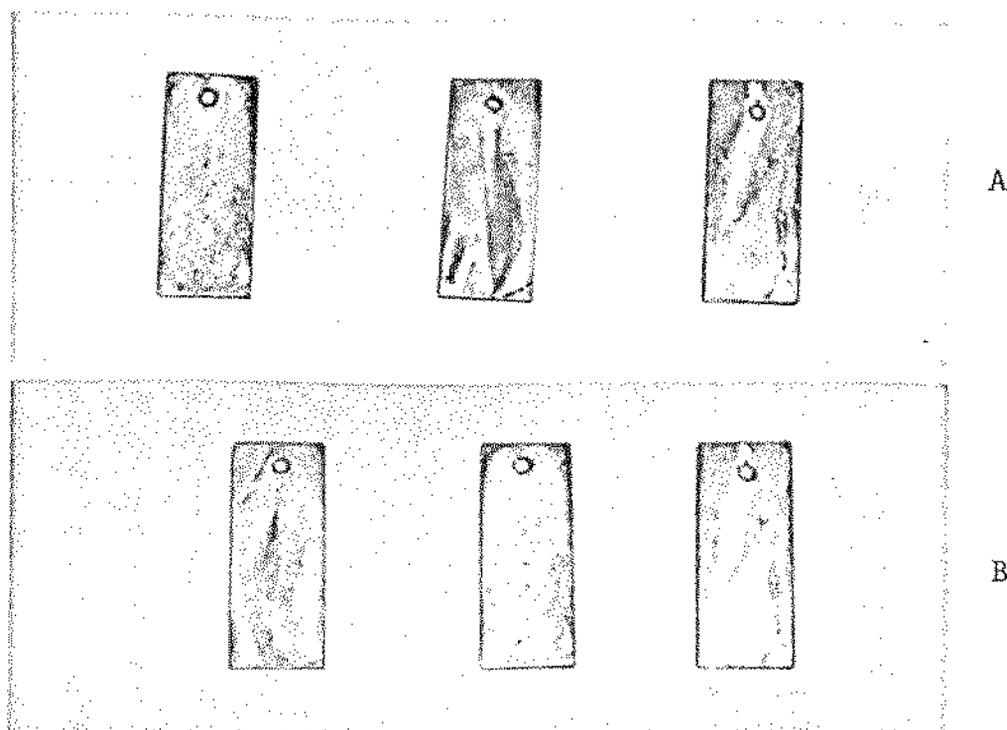
(d) Ensaio Eletroquímicos

- Curvas de Polarização Anódica

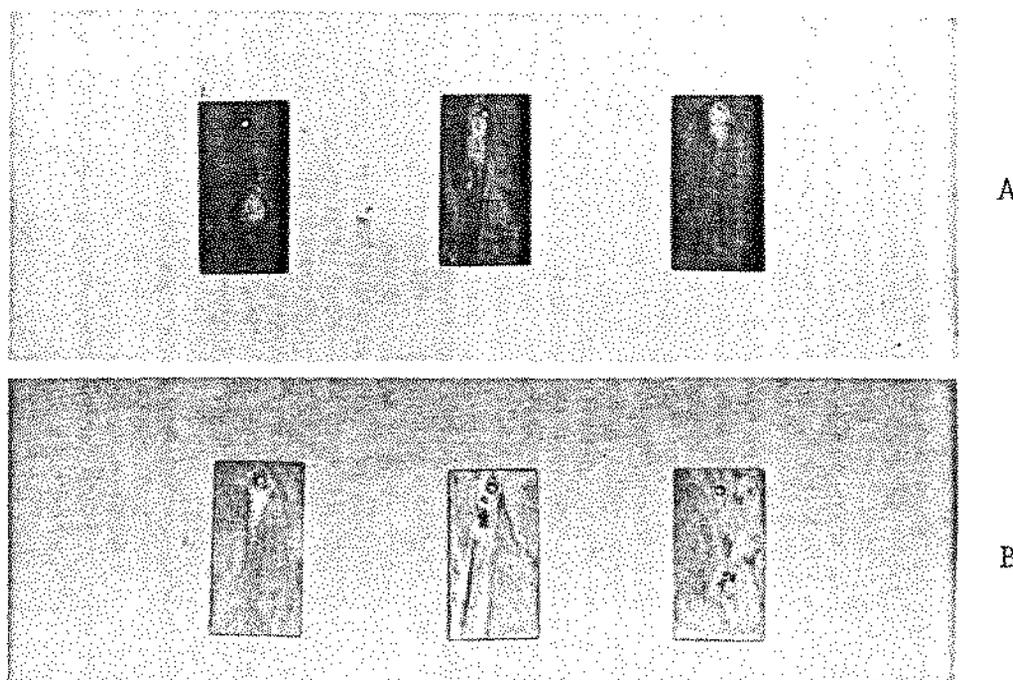
Nas figuras 41 e 42 são apresentadas as curvas de polarização do alumínio 95,75% puro em solução de cloreto de sódio 3,0% a $T=23\pm 1^{\circ}\text{C}$, com $\text{pH}=6,7\pm 0,1$, arejada e desarejada respectivamente.

Em solução arejada (Figura 41) observou-se um potencial de corrosão $E_{\text{SCE}} = -790\pm 5 \text{ mV}^*$. A partir desse valor a densidade

* Os valores de potencial apresentados neste trabalho usam como referência o eletrodo de calomelano saturado $E_{\text{SCE}} = E_{\text{H}} + 0,2415 \text{ [Volts]}$.



(a) Alumínio Puro

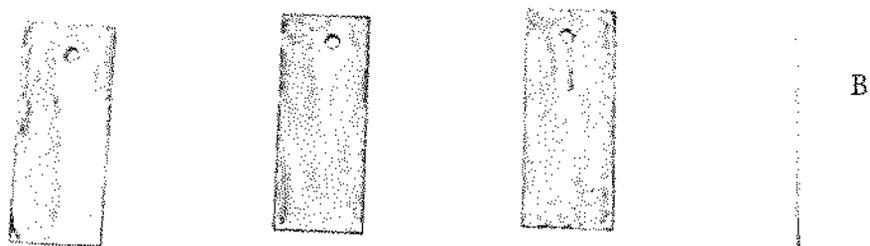
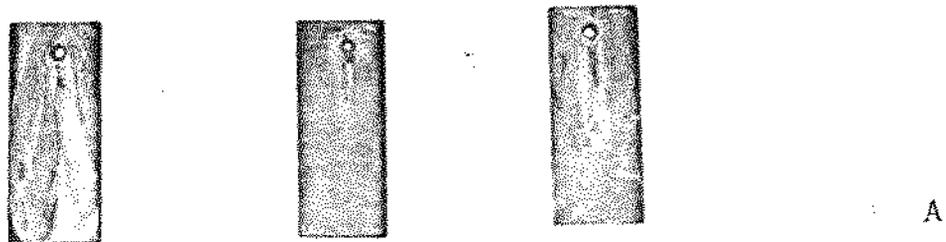


(b) Liga 1 Al-4,8%Si.

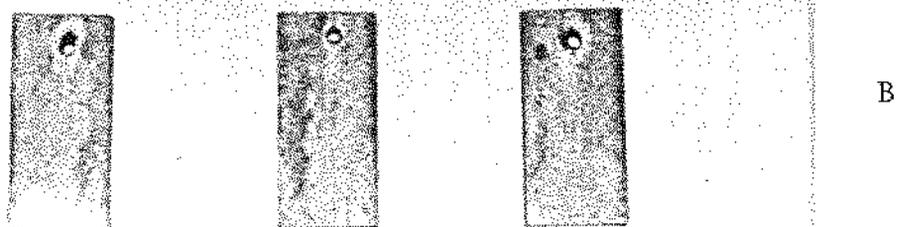
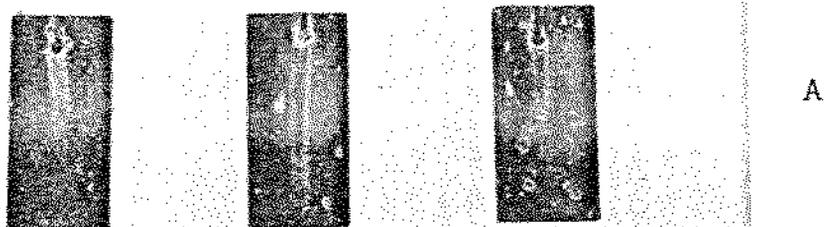
FIGURA 28 - Aspecto macroscópico dos corpos de prova após 1000 horas de ensaio de imersão.

A: Sem remoção dos produtos de corrosão;

B: Após limpeza química ASTM G1-81⁵⁹.



(c) Liga 2 Al-11,3%Si



(d) Liga 3 Al-22,0%Si.

FIGURA 28

TABELA 8 - Morfologia e taxa de corrosão* das amostras em NaCl 3,0%

AMOSTRA	TIPO DE ATAQUE	DENSIDADE DOS PITES (Pites/m ²)	TAMANHO DOS PITES [mm ²]	PROFUNDIDADE DOS PITES (mm)	DURAÇÃO DO ENSAIO (horas)
1 Al-4,8%Si	Pite	$1,16 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,11	1000
2 Al-11,3%Si	Pites	$1,60 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,16	1000
3 Al-22,0%Si	Pite + Seletivo	$1,62 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,21	1000
4 Al-Puro	Pite	$1,09 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,09	1000

*Os valores obtidos para a taxa de corrosão representam a média aritmética obtida em três corpos de prova para cada condição.

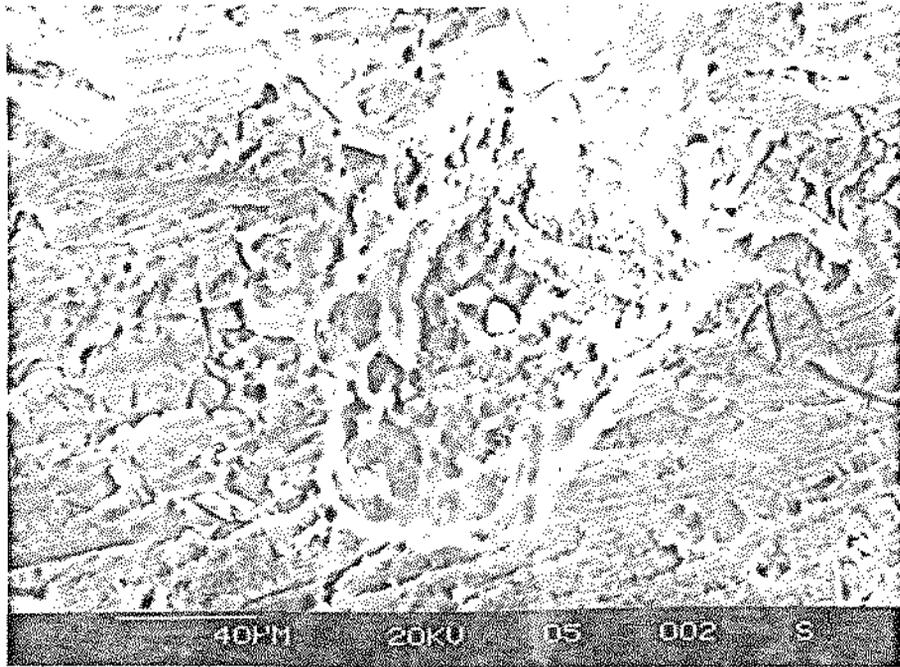


FIGURA 29 - Alumínio puro, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X.

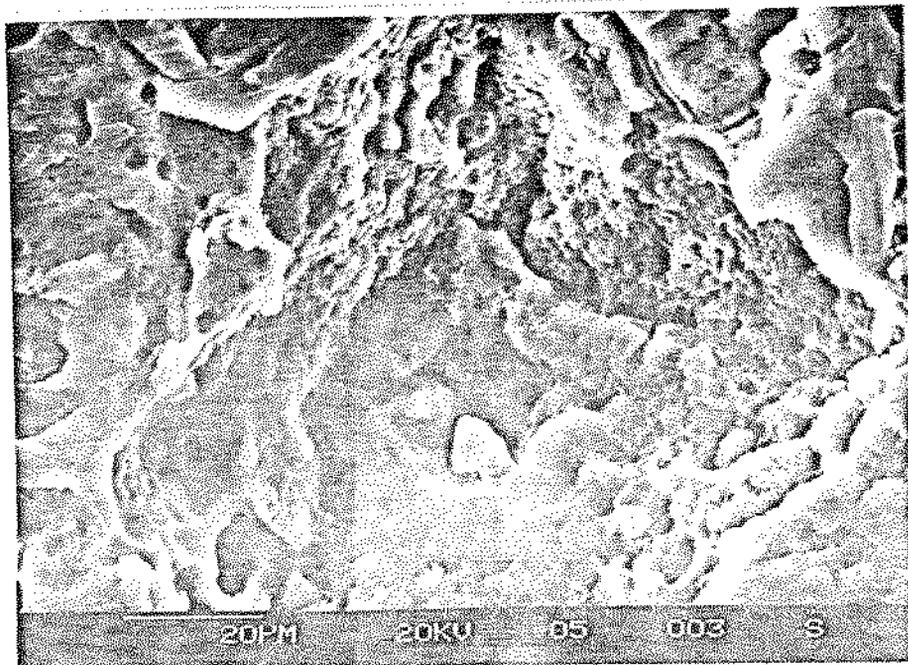


FIGURA 30 - Idem figura 29 com maior aumento - 1000X.

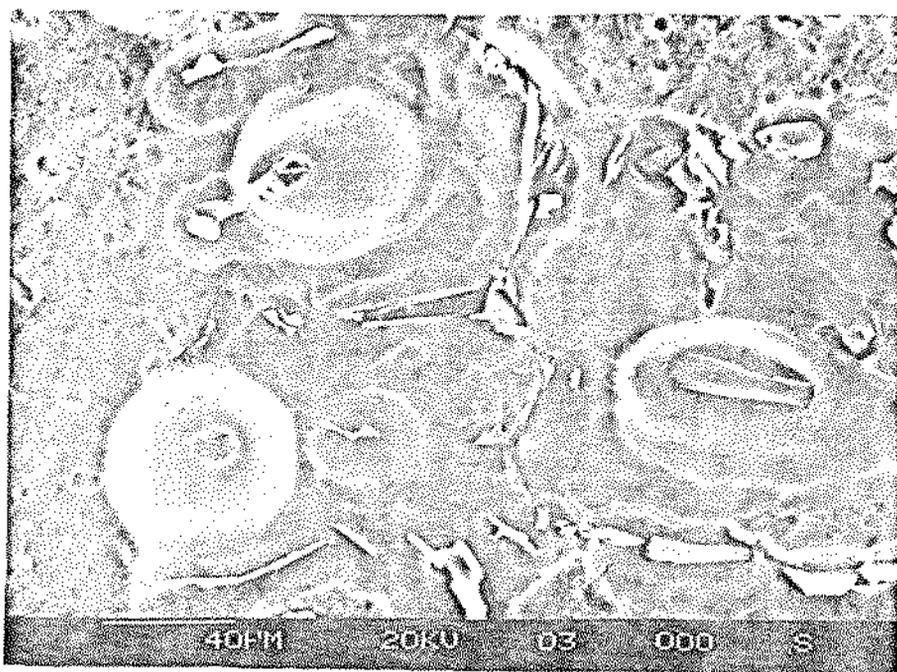


FIGURA 31 - Liga Al-4,8%Si, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X.

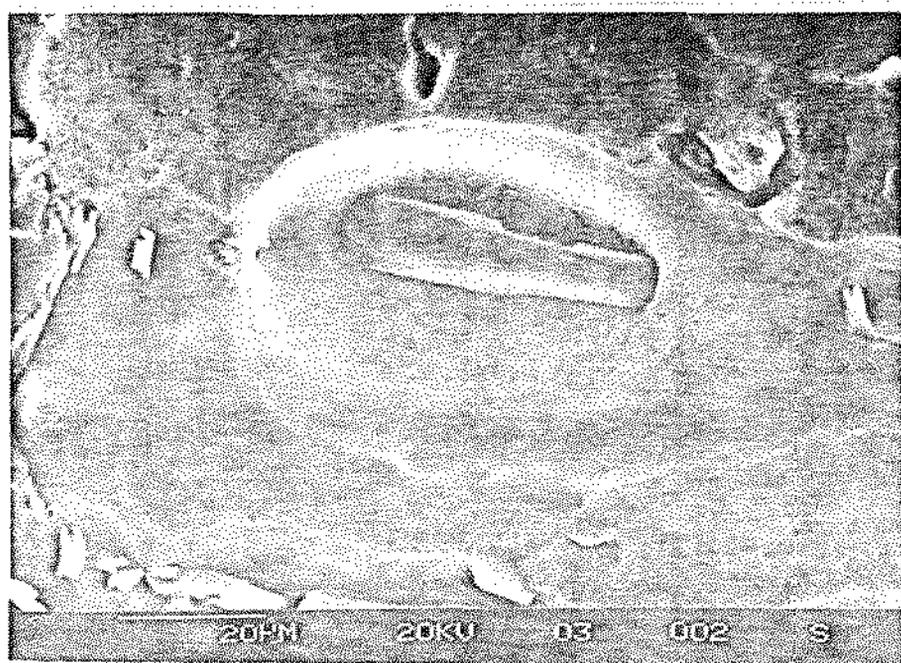


FIGURA 32 - Idem figura 31, com maior aumento - 1000X.

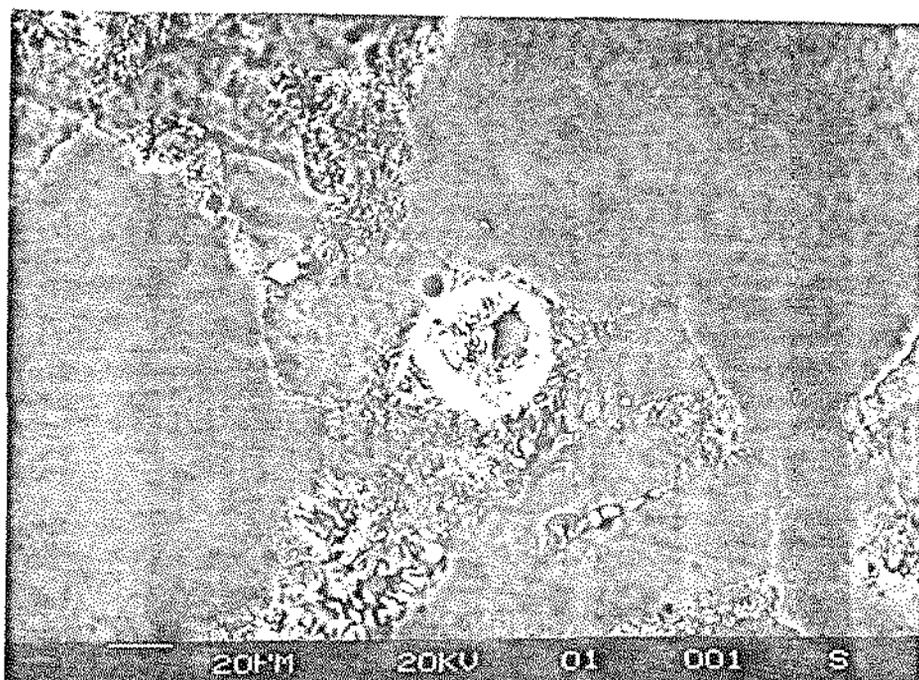


FIGURA 33 - Liga Al-11,3%Si, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X.

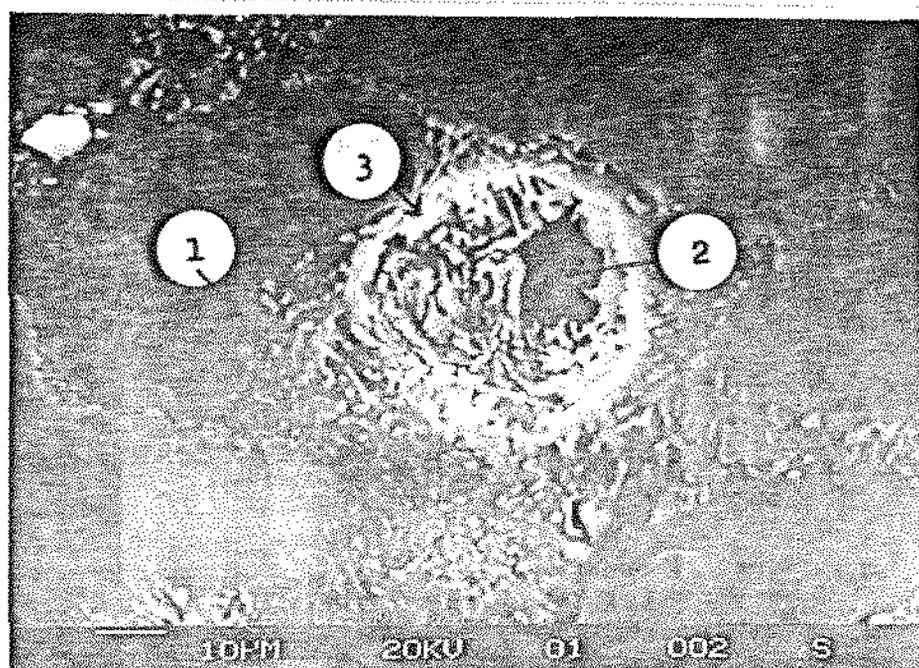


FIGURA 34 - Idem figura 33, com maior aumento - 1000X.



FIGURA 35 - Liga Al-22,0%Si, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X.

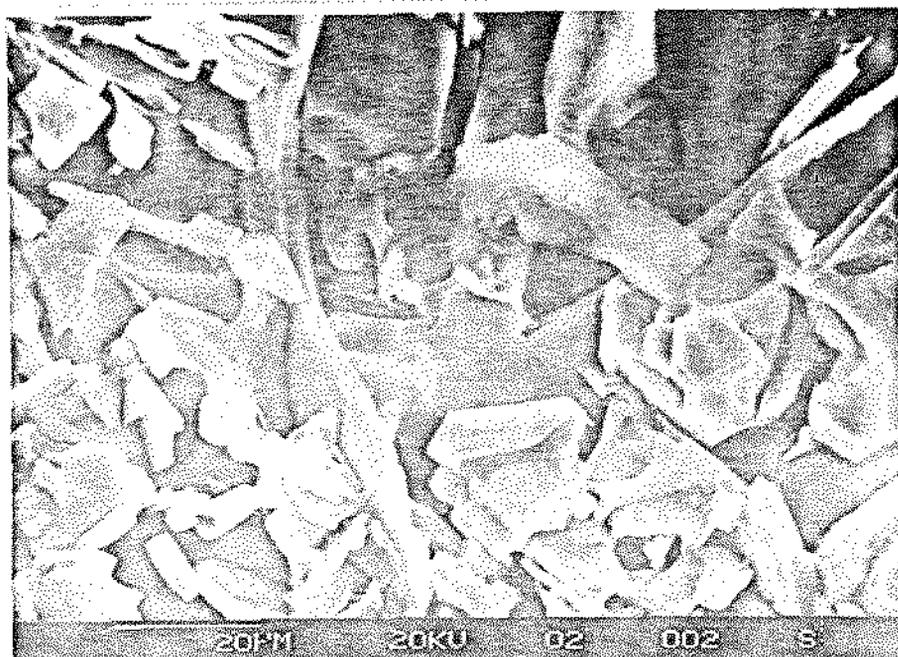


FIGURA 36 - Idem figura 35 com maior aumento - 1000X.

Link Systems GC8 analyser

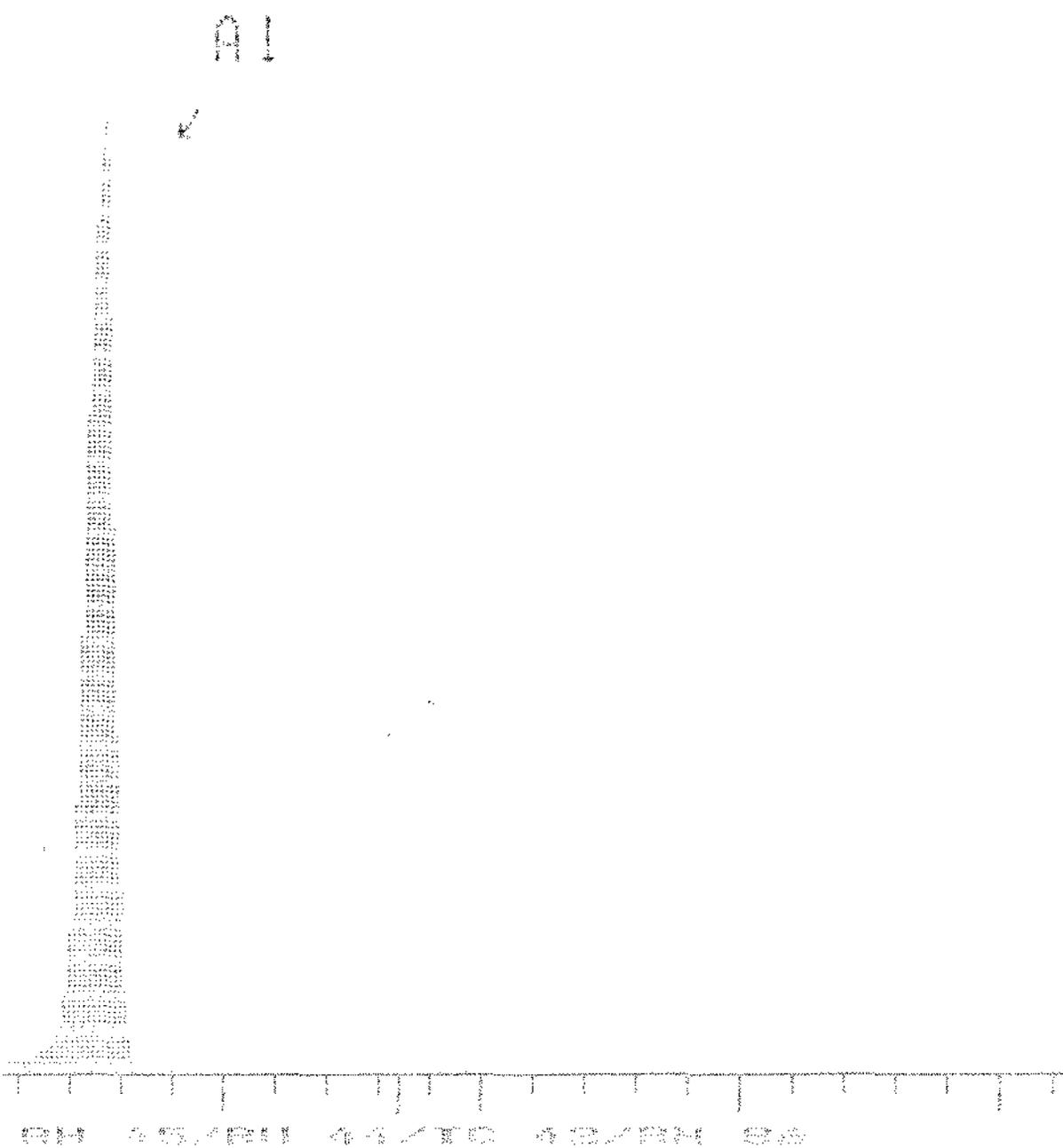


FIGURA 37 - Análise em microsonda por Energia Dispersiva de Raios X no ponto 1 da figura 34 (Al-11,3%Si).

Linha: Sistema 000 analizador

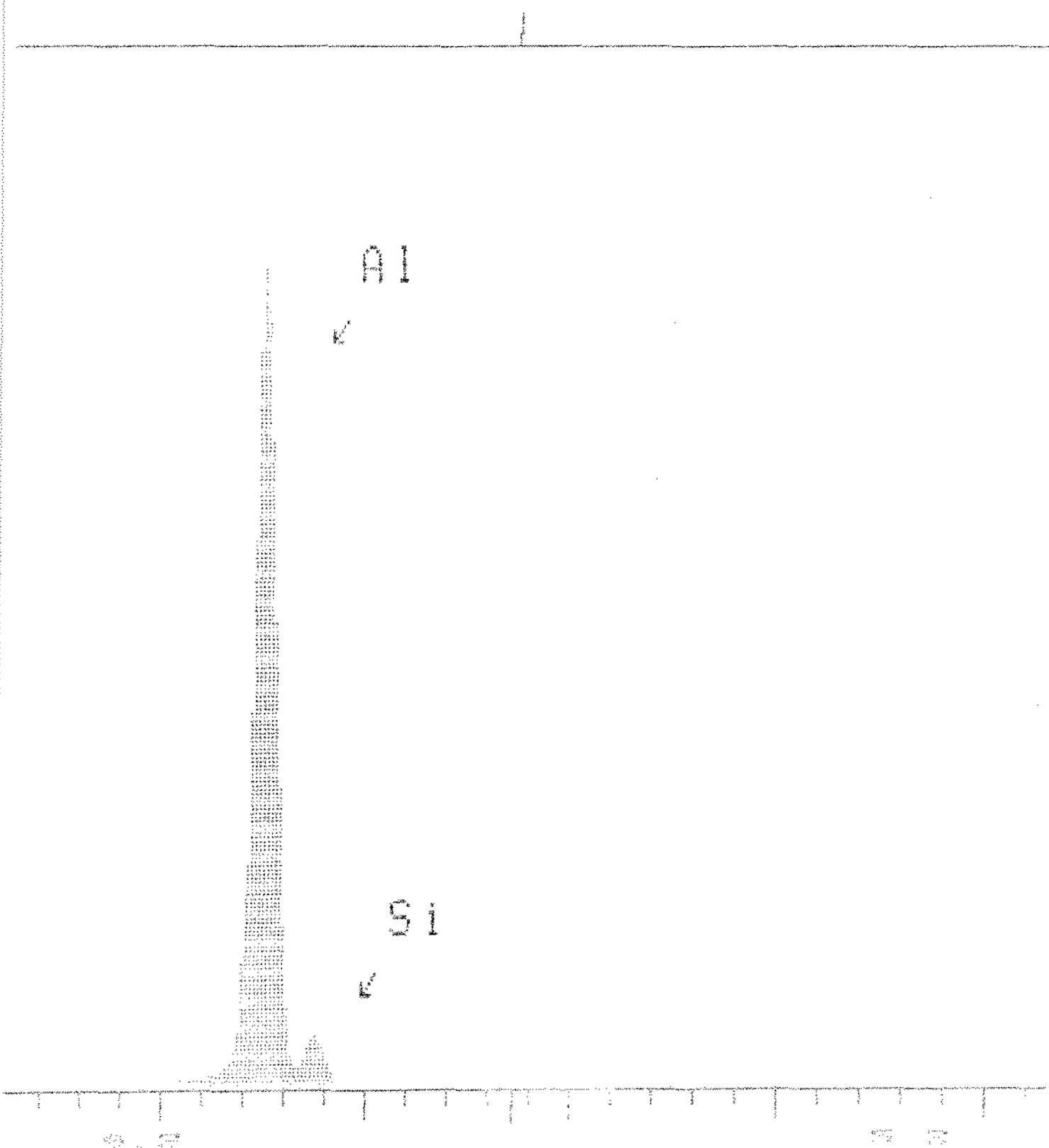


FIGURA 38 - Análise em microsonda por Energia Dispersiva de Raios X no ponto 2 da figura 34 (Al-11,3%Si).

Link Systems 850 analyser

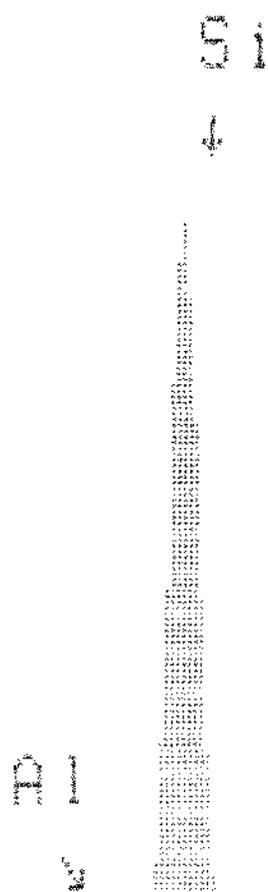
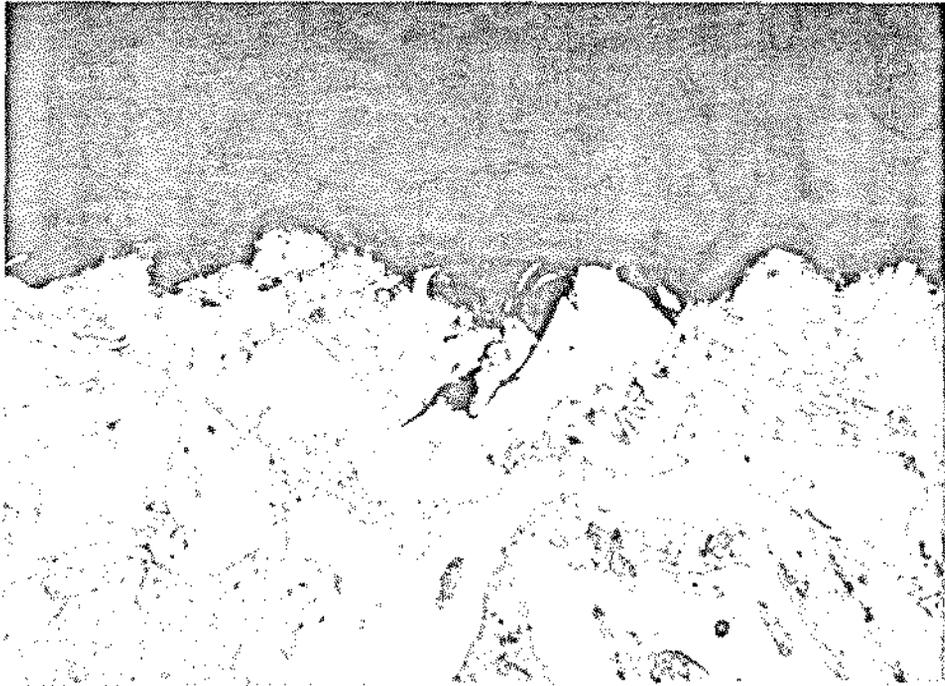
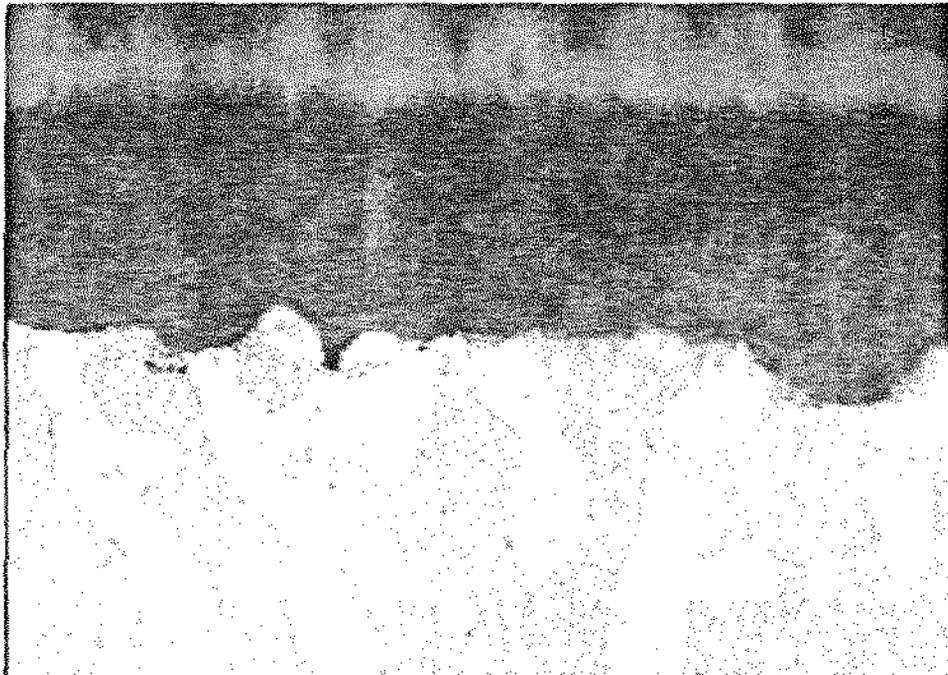


FIGURA 39 - Análise em microsonda por energia dispersiva de raios X no ponto 3 da figura 34 (Al-11,3%Si).



(a) Liga Al-22,0%Si - Microscopia óptica - 100X.



(b) Liga Al-11,3%Si - Microscopia óptica - 400X.

FIGURA 40 - Secção transversal após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl).

de corrente aumenta quase que exponencialmente com o aumento de potencial até que seja atingida a densidade de corrente limite de difusão $i_L = 3 \cdot 10^5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Para solução desarejada (Figura 42) o potencial de corrosão foi mais ativo $E_{\text{SCE}} = -1005 + 27 \text{ mV}$ (valores mais dispersos) a partir do qual, com a evolução da polarização anódica, observou-se inicialmente, um pequeno aumento na densidade de corrente de corrosão seguindo-se uma região de passividade que se estendeu até o potencial de rompimento da camada passiva ou potencial de pite $E_p = -787 \text{ mV}$.

A partir desse valor a corrente aumenta muito rapidamente para pequenos incrementos de potencial até atingir a densidade de corrente limite de difusão em torno de $i_L = 10^5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Acima do potencial de pite as curvas arejadas e desarejadas são praticamente idênticas.

As curvas anódicas arejadas e desarejadas efetuadas para as ligas Al-4,8%Si (Figuras 43 e 44) e Al-11,3%Si (Figuras 45 e 46) apresentaram um comportamento muito parecido ao do alumínio puro e as mesmas diferenças observadas com o desarejamento da solução, ou seja, uma ativação no potencial de corrosão e o surgimento de uma região passiva.

Os valores dos potenciais de corrosão medidos se apresentaram dentro de uma faixa de potenciais, sendo de $E_{\text{SCE}} = -785$ a -821 mV (arejado) e $E_{\text{SCE}} = -933$ a -962 mV (desarejado) para a liga Al-4,8%Si e $E_{\text{SCE}} = -787$ a -812 mV (arejado) e $E_{\text{SCE}} = -950$ a -970 mV (desarejado) para a liga Al-11,3%Si. A região passiva se estendeu até $E_{\text{SCE}} = -781 \text{ mV}$ (Al-4,8%Si) e $E_{\text{SCE}} = -800 \text{ mV}$ (Al-11,3%) que são os respectivos potenciais de pite das ligas.

A liga hipereutética, cujas curvas anódicas são apresentadas nas figuras 47 (arejada) e 48 (desarejada), apresentou um mesmo comportamento, independentemente do caráter arejado ou não da solução. Em ambos os casos não há uma região passiva bem definida, mas apenas um aumento da corrente a partir do potencial de corrosão, $E_{\text{SCE}} = -804$ a -821 mV (arejada) ou $E_{\text{SCE}} = -804$ a -846 mV (desarejada) até atingir a corrente limite, em torno de $i_L = 10^5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

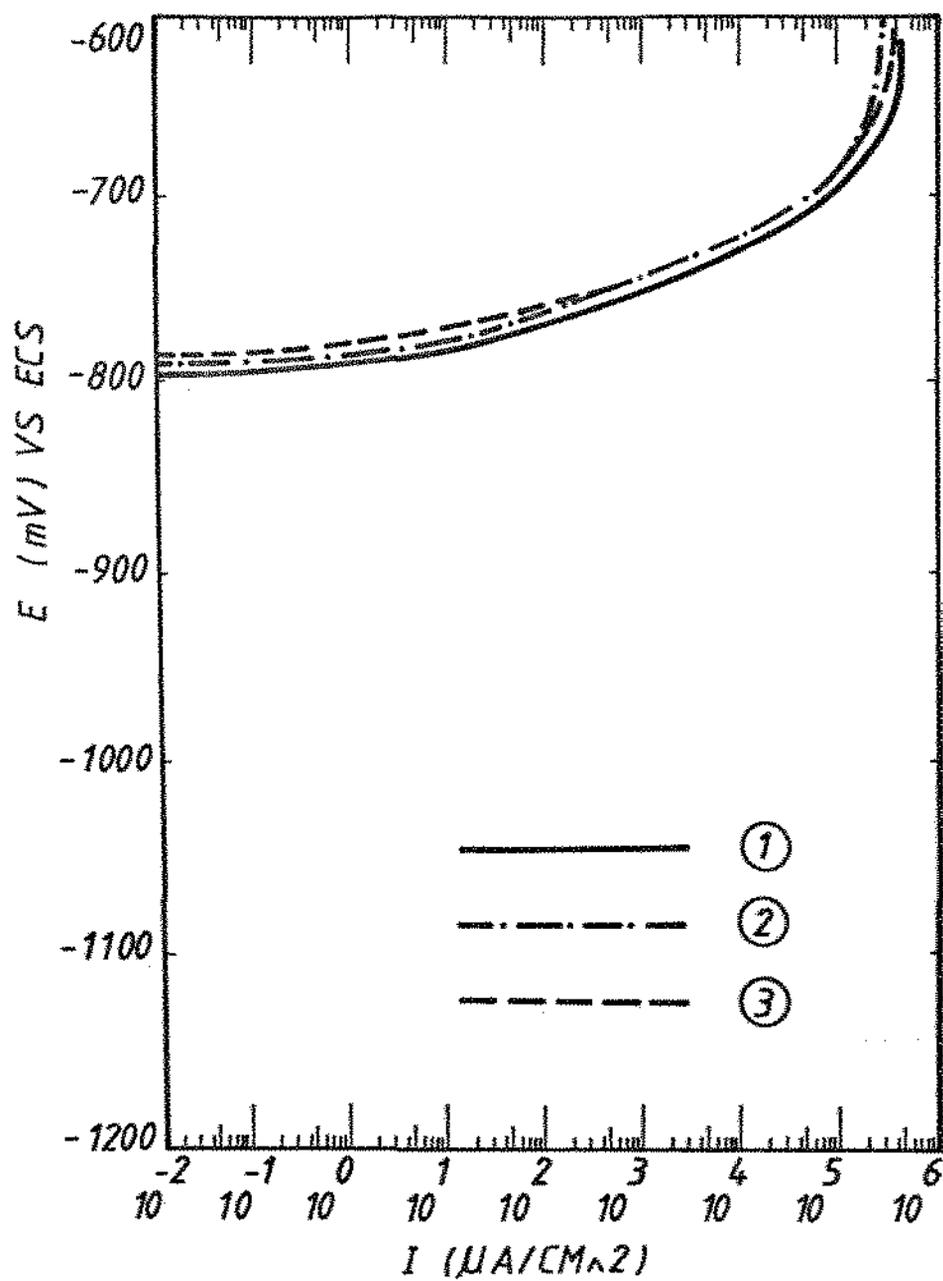


FIGURA 41 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% arejada.

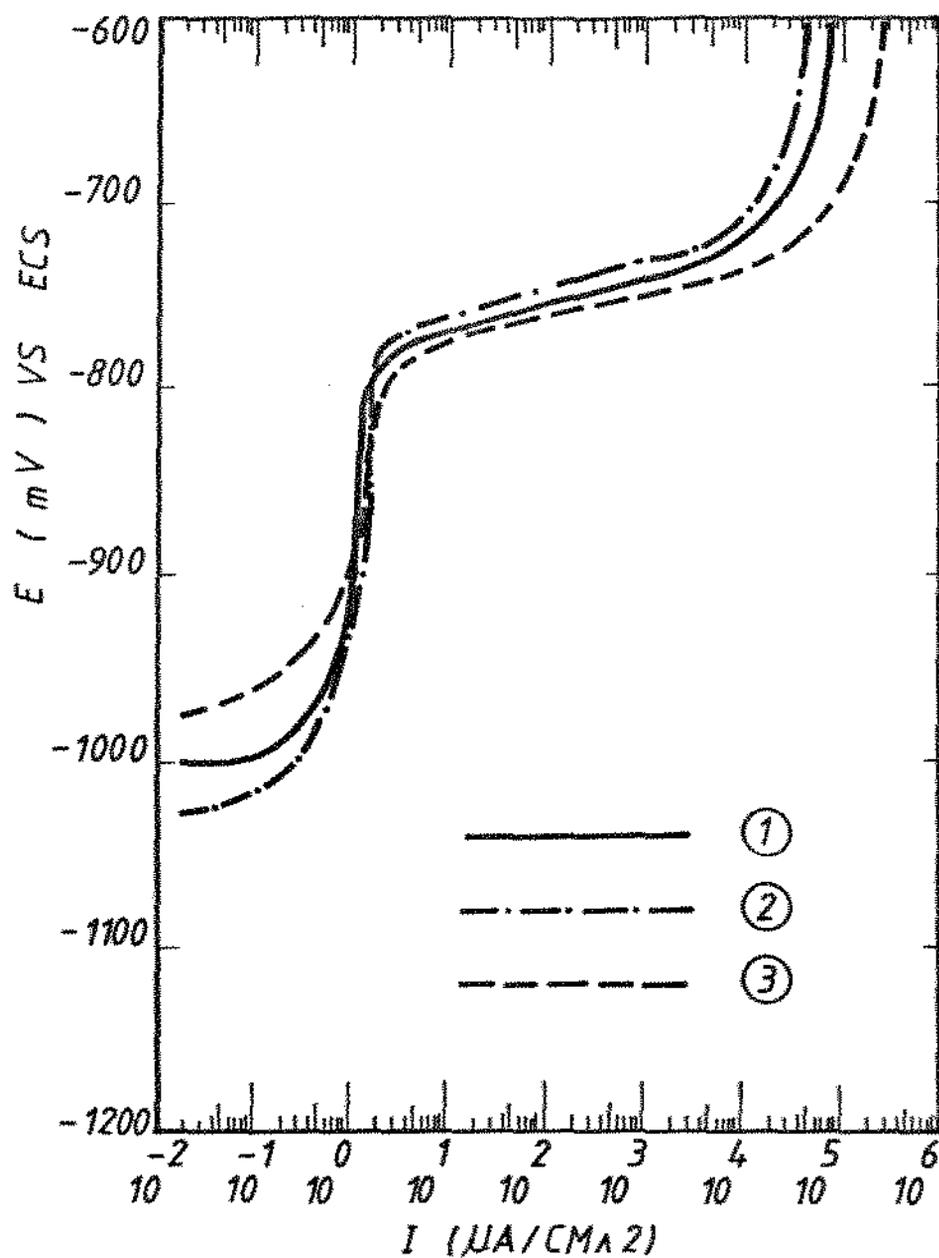


FIGURA 42 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% desarejada.

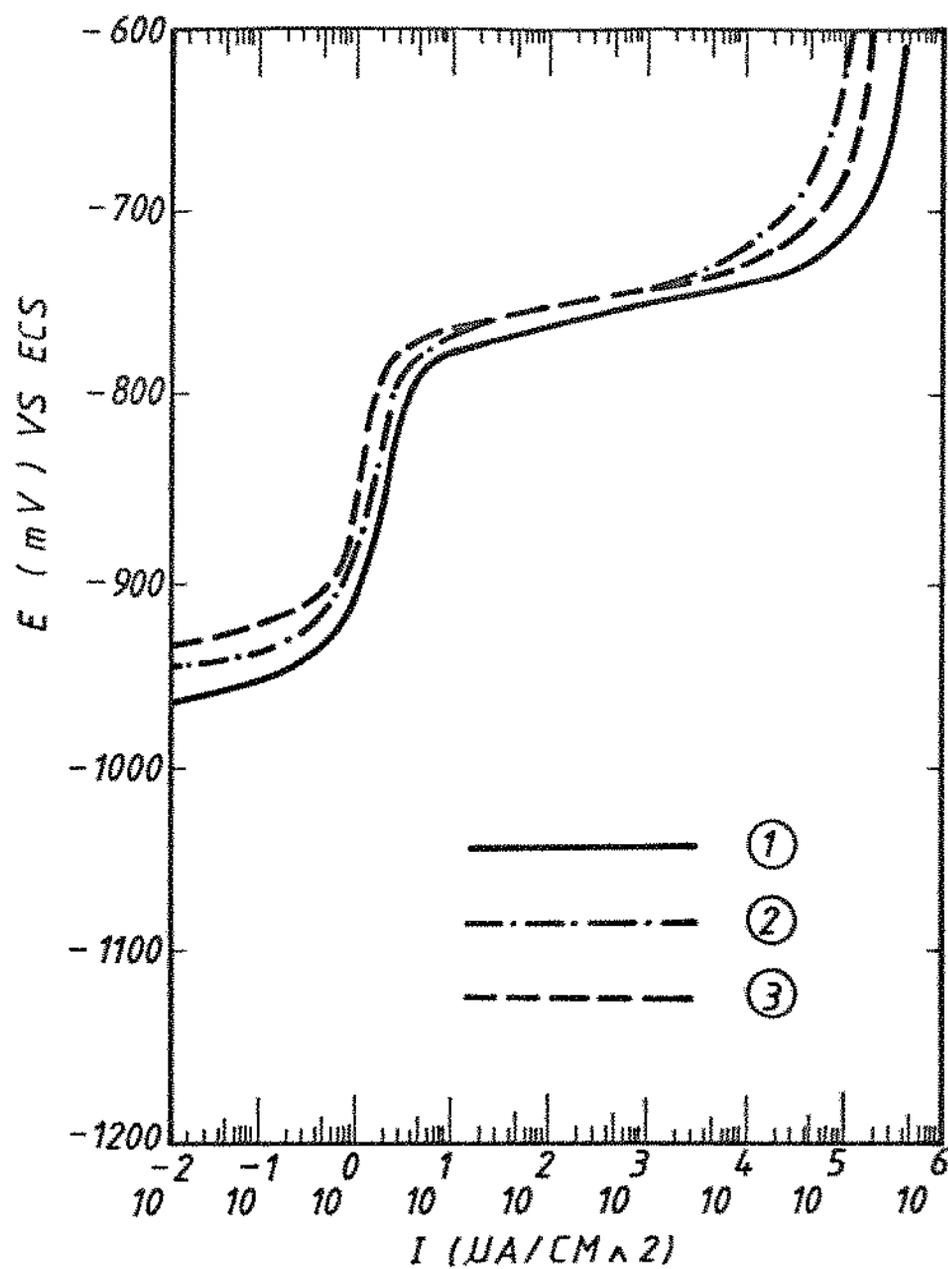


FIGURA 44 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada.

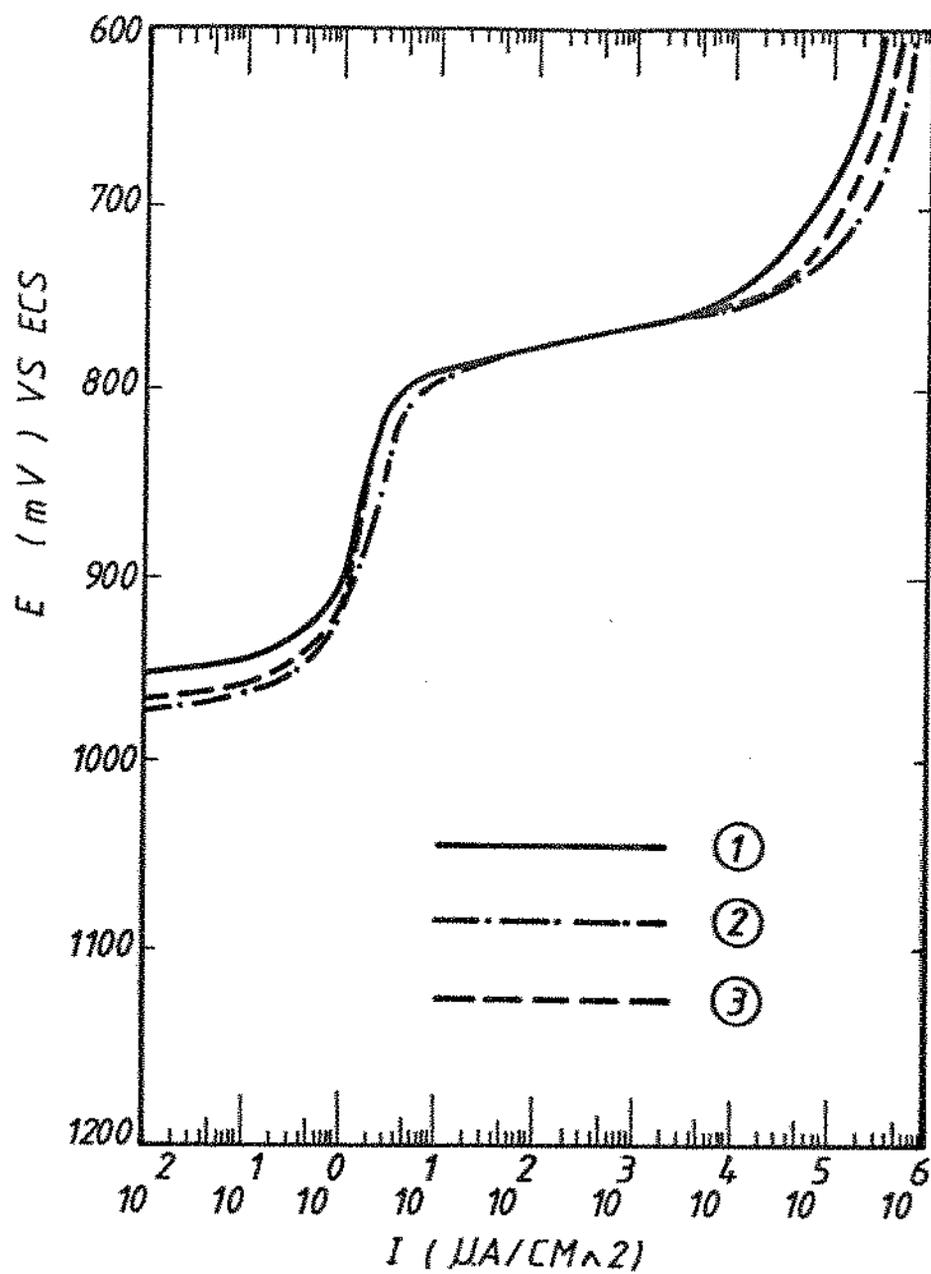


FIGURA 46 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada.

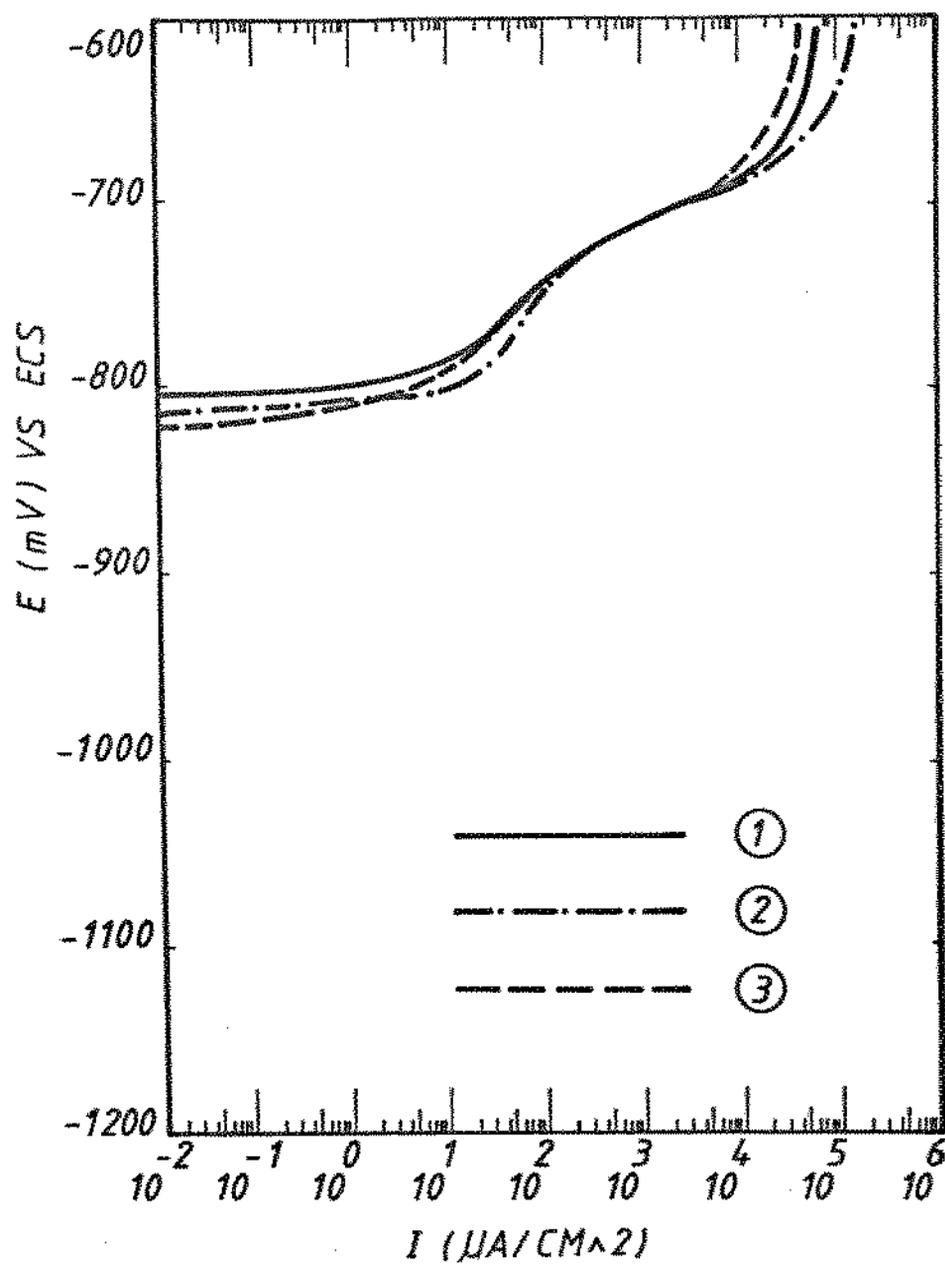


FIGURA 47 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% arejada.

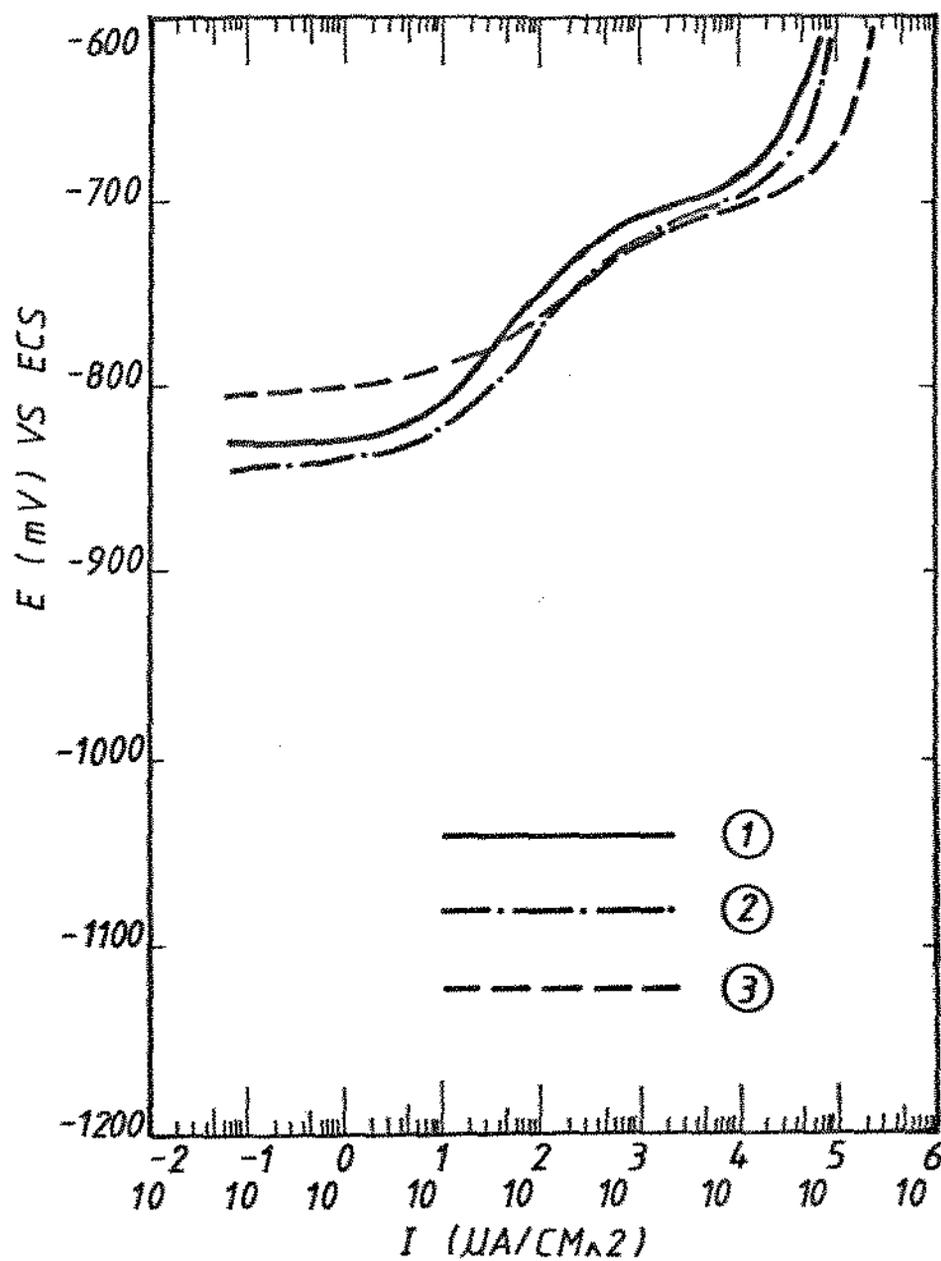
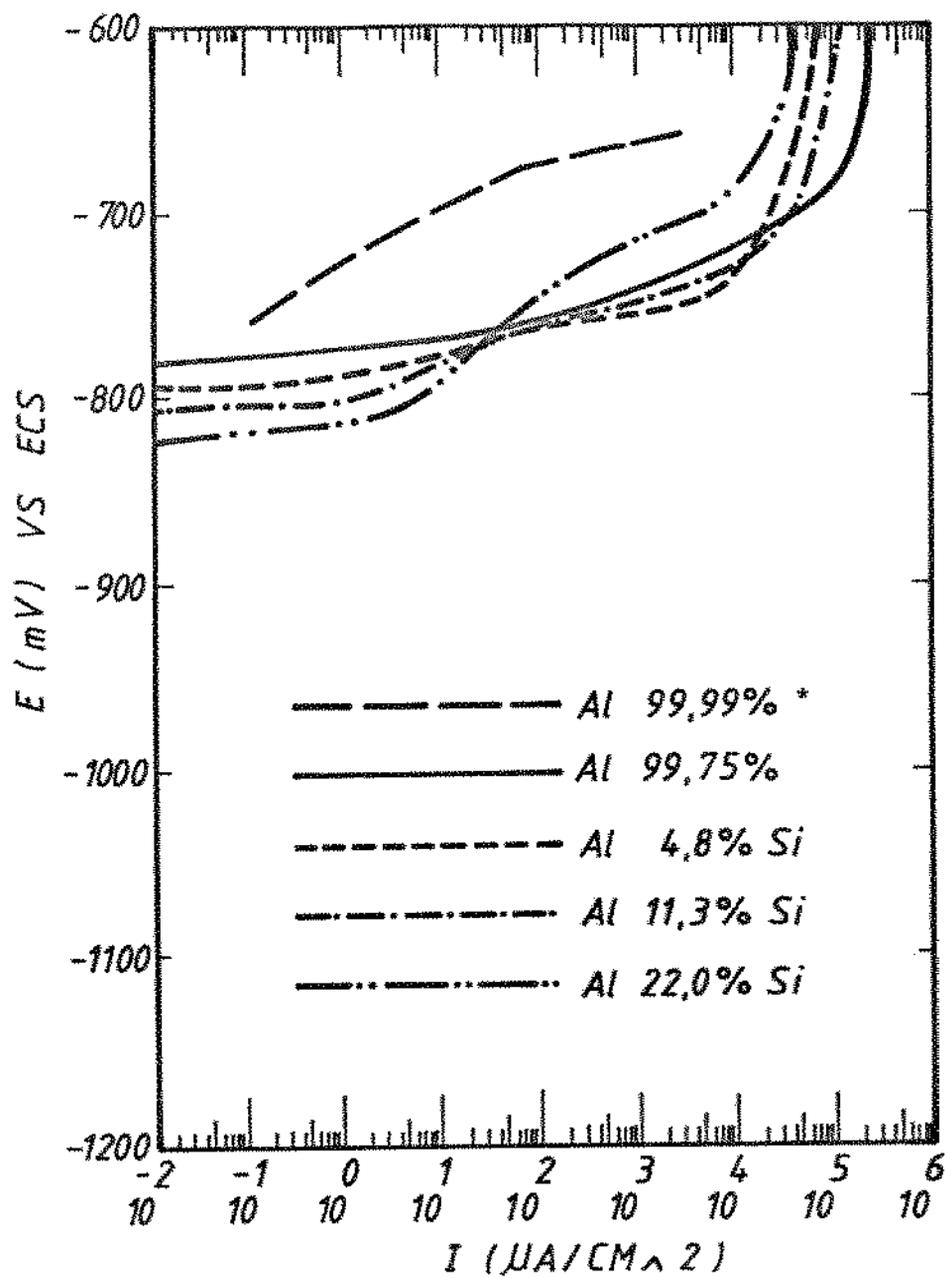
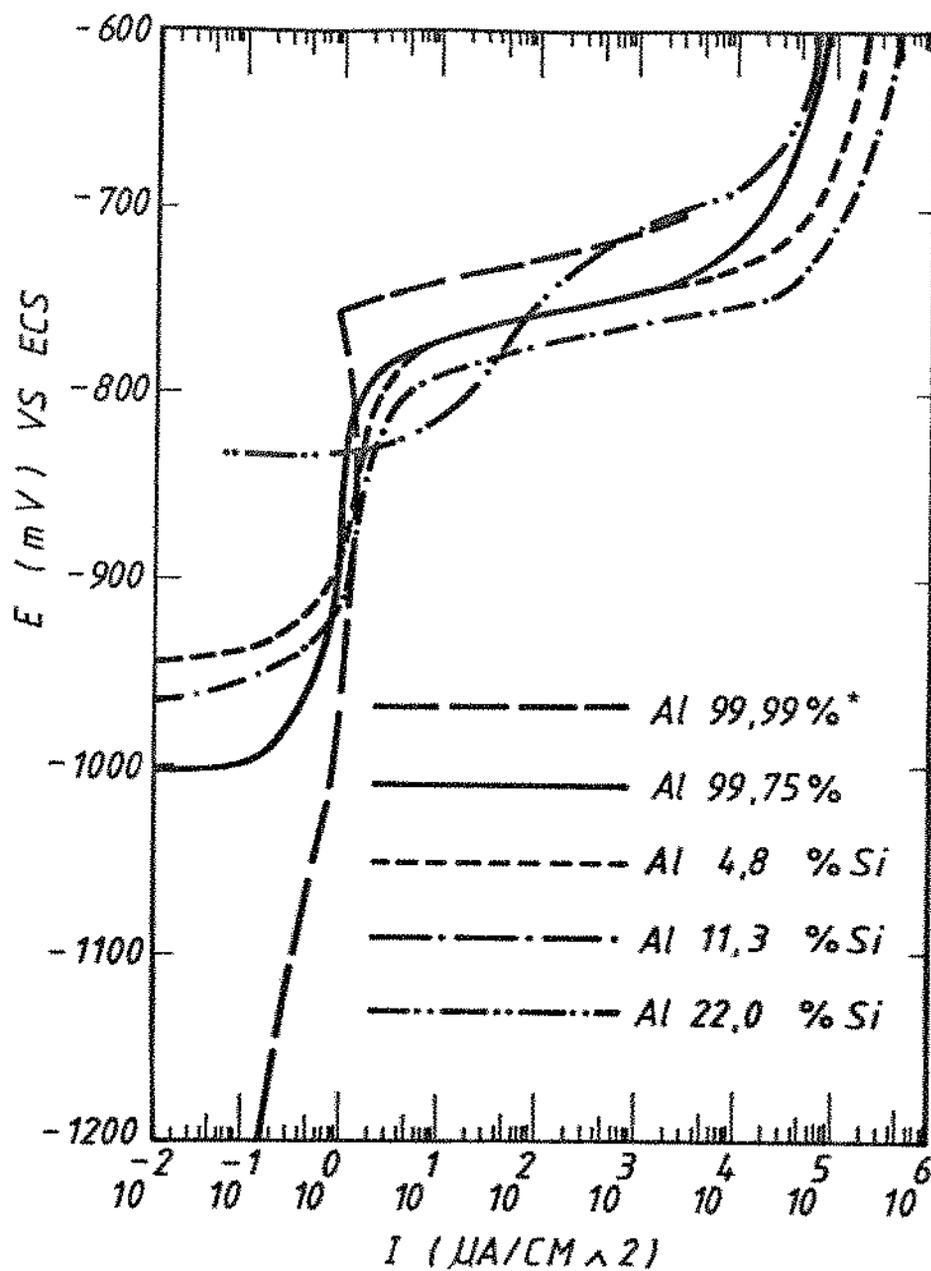


FIGURA 48 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada.



* Resultados obtidos por Vianna⁶²

FIGURA 49 - Curvas de polarização anódica do Al-99,99% (---) do Al-99,75% (-) e das ligas Al-4,8%Si (- - -), Al-11,3%Si (- . -) e Al-22,0%Si (- . . -) em solução de NaCl 3,0% arejada.



* Resultados obtidos por Vianna⁶²

FIGURA 50 - Curvas de polarização anódica do Al-99,99% (—) do Al-99,75% (-) e das ligas Al-4,8%Si (- -), Al-11,3%Si (- · -) e Al-22,0%Si (- · ·) em solução de NaCl 3,0% des_arejada.

Com o objetivo de se estabelecer uma comparação, as curvas de polarização anódicas arejadas e desarejadas para as diferentes ligas foram agrupadas e apresentadas respectivamente nas figuras 49 e 50, procurando-se utilizar as curvas mais representativas dos resultados obtidos. Nessas figuras incluem-se também as curvas obtidas por VIANNA⁶² para o alumínio de elevada pureza (Al-99,99%) em condições equivalentes (solução de NaCl 0,5M e pH=6,10).

Através da figura 49 observou-se que os potenciais de corrosão em soluções arejadas, obtido para as ligas estudadas, se encontram agrupados em torno de $E = -800$ mV e foram sempre mais ativos para as ligas do que para o Al-99,99% e bastante próximos ao medido para o alumínio com grau de pureza 99,75%. O comportamento observado, quer para as ligas quer para o Al-99,75% ou Al-99,99%, foi praticamente equivalente em toda faixa de potencial estudada, onde a corrente varia diretamente com o potencial até a densidade de corrente limite de difusão. Observou-se também que a curva obtida para o alumínio de elevada pureza, interrompida por VIANNA⁶² antes que fosse atingida a densidade de corrente limite de difusão, se mostrou deslocada para uma região de potenciais mais nobres.

Com o desarejamento da solução (Figura 50) observou-se uma ativação no potencial de corrosão maior para o Al-99,75% onde se obteve $E_{SCE} = -1002$ mV, seguindo-se as ligas Al-11,3%Si com $E_{SCE} = -963$ mV, Al-4,8%Si com $E_{SCE} = -943$ mV e Al-22,0%Si com $E_{SCE} = -832$ mV; esse último valor é muito próximo ao encontrado para essa mesma liga em soluções arejadas.

Em nenhum dos casos, entretanto, a ativação foi tão intensa a observada para o Al-99,99% que apresentou em solução desarejada um potencial de corrosão $E_{SCE} < -1200$ mV.

- Curvas de Polarização Catódicas

Com o objetivo de caracterizar a influência do silício no comportamento catódico das ligas Al-Si, foram efetuados ensaios de polarização catódica com as ligas estudadas e, também, pa

ra o alumínio e silício puros.

As curvas de polarização catódica para o Al-99,75%, obtidas com os mesmos métodos e condições das curvas anódicas (solução NaCl 3,0%, $T=23\pm 1^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=6,7\pm 0,1$) são apresentadas nas figuras 51 (arejada) e 52 (desarejada).

Observou-se que, em soluções desarejadas, o Al-99,75% produz curvas catódicas com duas regiões de inclinações (ou declividades) diferentes até atingir a densidade de corrente limite de difusão.

Na primeira região que corresponde a reação de redução de oxigênio, para $-1430\text{ mV} < E_{\text{SCE}} < -900\text{ mV}$, obteve-se uma declividade de aproximadamente $\beta_c = -222\text{ mV/década}$. A segunda região, localizada em potenciais mais ativos ($-1600\text{ mV} < E_{\text{SCE}} < -1430\text{ mV}$) corresponde a evolução de hidrogênio (confirmado pela formação de inúmeras bolhas na superfície) com $\beta_c = -95\text{ mV/década}$.

Em soluções desarejadas (Figura 52) observou-se um aumento quase que exponencial da corrente de corrosão em função do potencial aplicado, com uma declividade $\beta_c = -128\text{ mV/década}$ (evolução do hidrogênio) até se atingir a densidade de corrente limite $i_L = 5.10^4\ \mu\text{A/cm}^2$.

O silício puro em soluções arejadas apresentou um potencial de corrosão $E_{\text{SCE}} = -300\text{ mV}$ muito mais nobre do que o alumínio e as ligas, e com a evolução da curva catódica arejada (Figura 53) observou-se no início uma primeira região, entre $E_{\text{SCE}} = -600\text{ mV}$ e -1300 mV , com elevada polarização, com uma inclinação quase vertical ($\beta_c = -900\text{ mV/década}$). A partir de $E_{\text{SCE}} = -1300\text{ mV}$ observou-se uma segunda região com início de formação de bolha na superfície e onde a declividade diminuiu para $\beta_c = -180\text{ mV/década}$, mantendo-se nesse valor até que o processo seja controlado por difusão.

Também para o silício o primeiro trecho corresponde a reação catódica de redução do oxigênio e no segundo ocorre a evolução de hidrogênio.

Em solução desarejada (Figura 54) só se notou o trecho

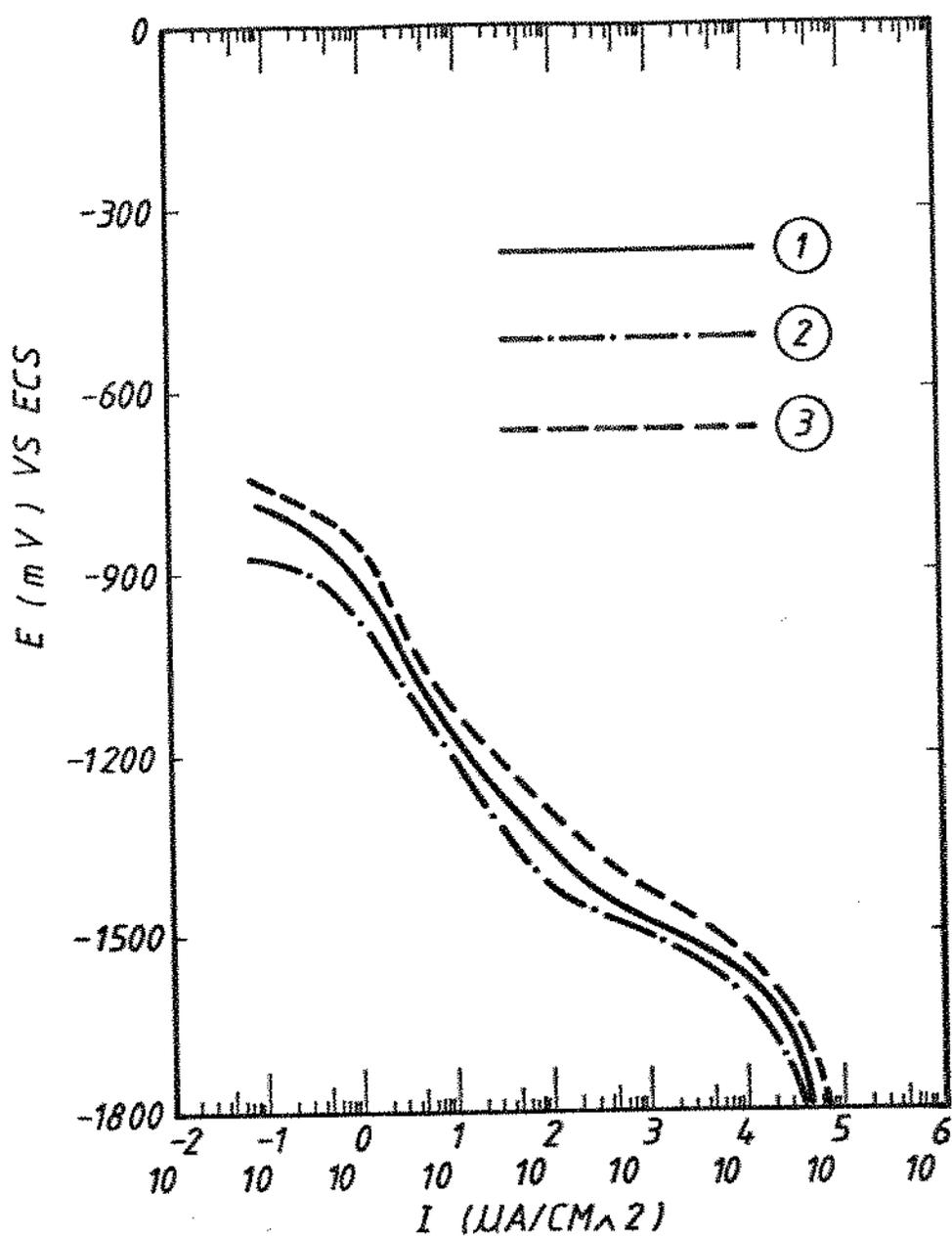


FIGURA 51 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% arejada.

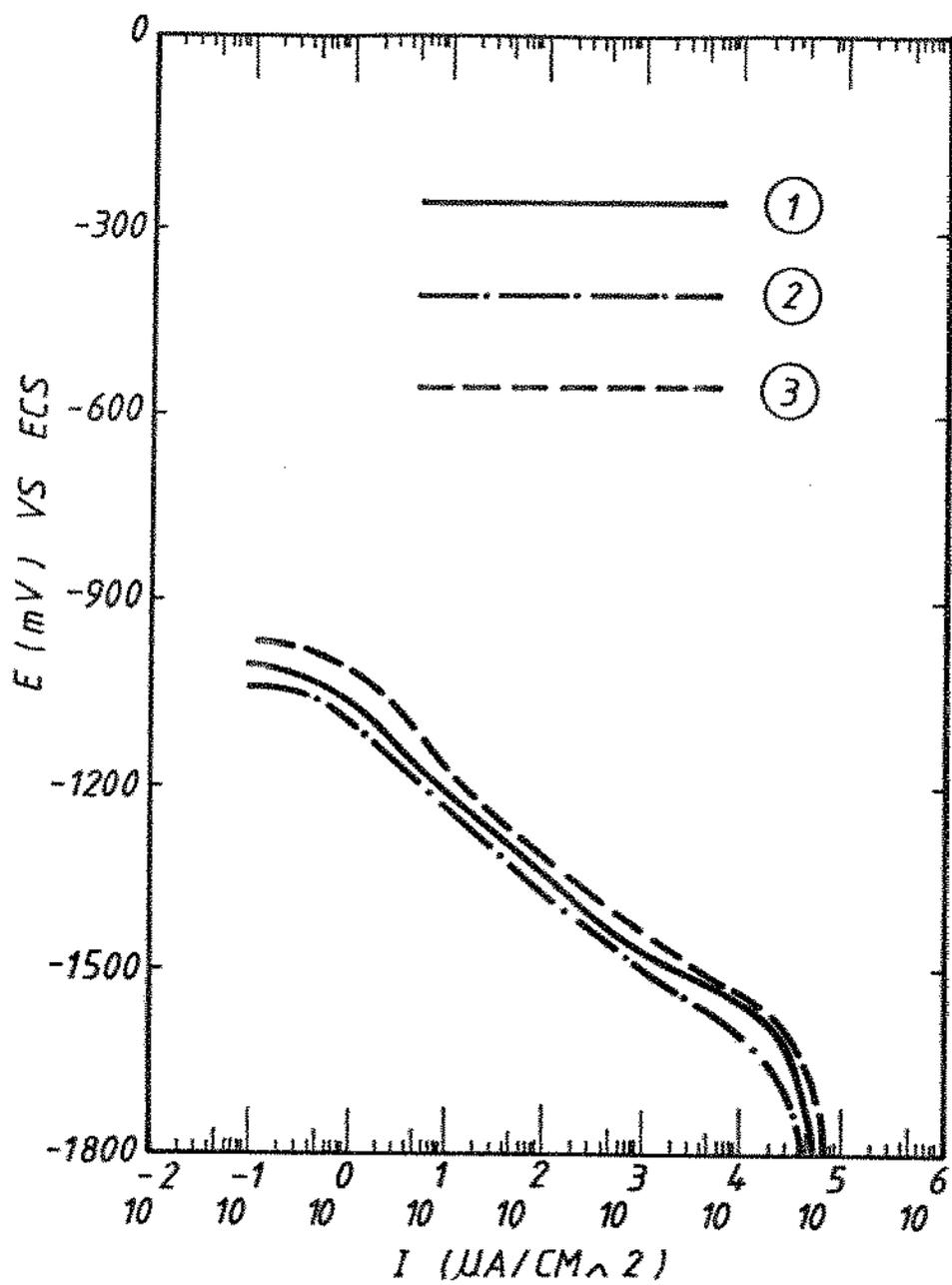


FIGURA 52 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% desarejada.

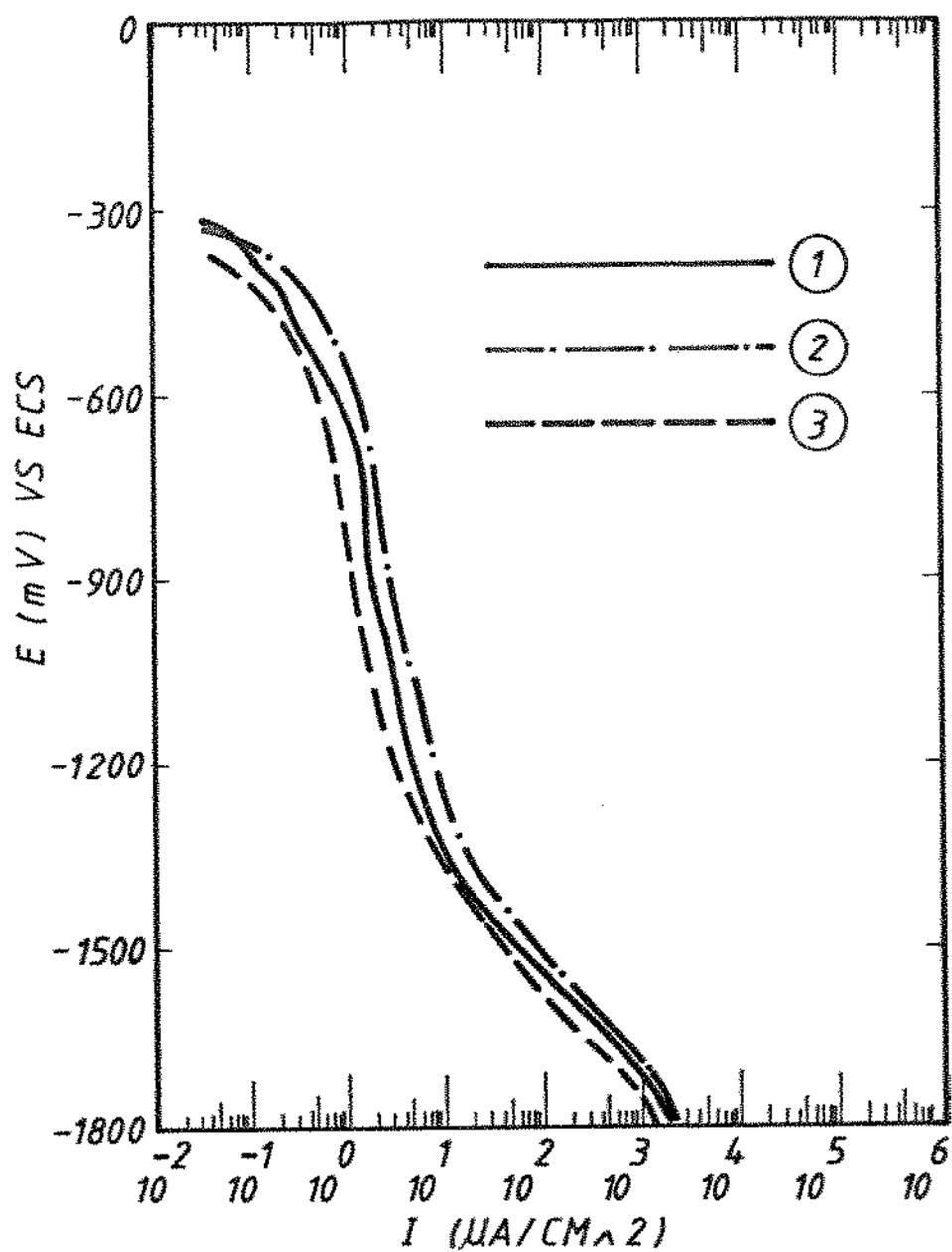


FIGURA 53 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova do silício puro (99,52%) em solução de NaCl 3,0% arejada.

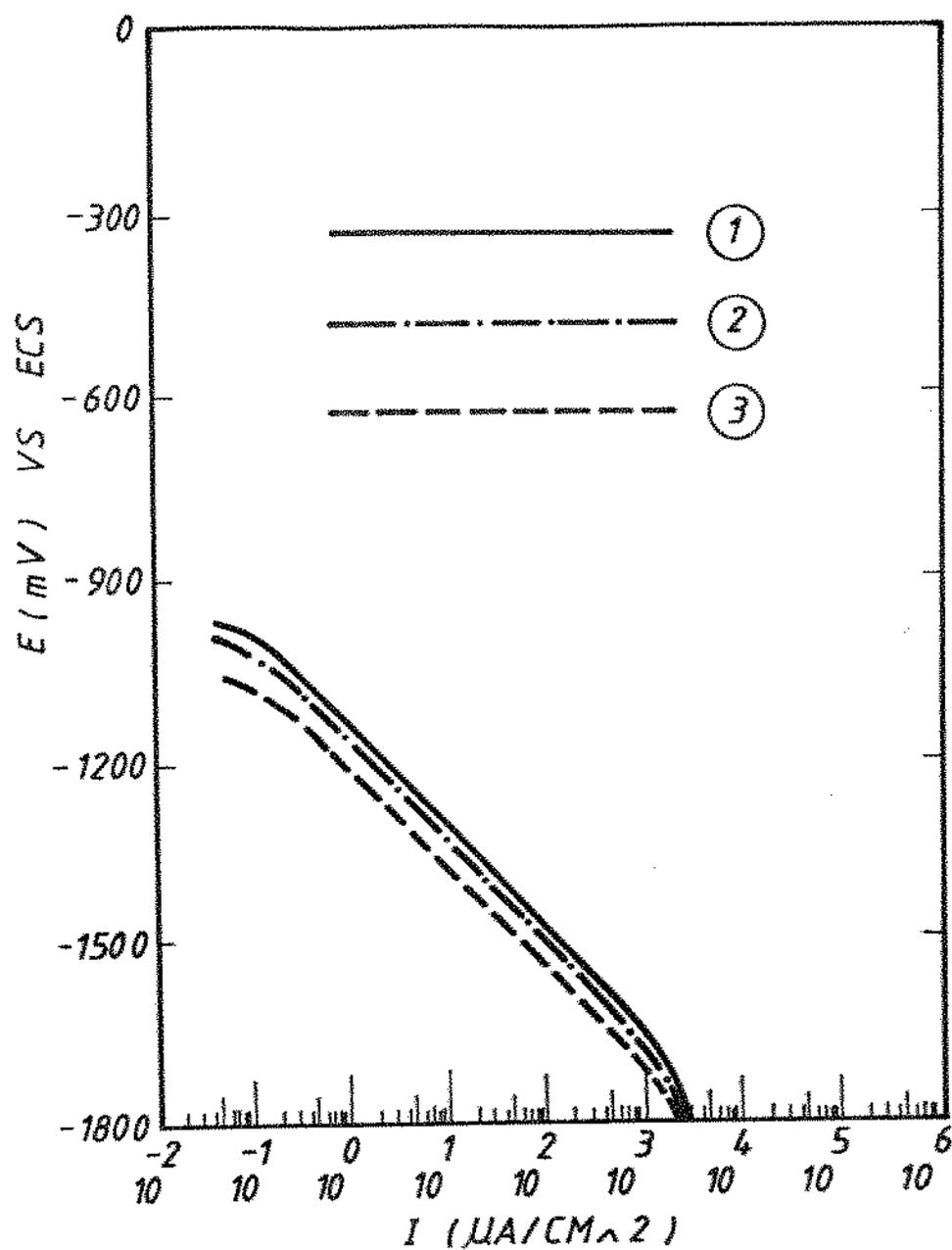


FIGURA 54 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de silício puro (99,52%) em solução de NaCl 3,0% desarejada.

correspondente a evolução de hidrogênio, com $\beta_c \approx -180$ mV/década, a partir do potencial de corrosão bem mais ativo e em torno de $E_{SCE} = -950$ mV.

As três ligas estudadas apresentaram, em soluções arejadas (Figuras 55, 57 e 59), um comportamento praticamente equivalente entre si com a formação de duas regiões de declividades diferentes.

Nos três casos a primeira região, definida entre aproximadamente $E_{SCE} = -900$ mV e -1300 mV, apresentou uma declividade $\beta_c \approx -537$ mV/década e a segunda região, para potenciais mais ativos entre $E_{SCE} = -1300$ mV e -1600 mV, mostrou um $\beta_c \approx -160$ mV/década. Esse comportamento também foi observado para o alumínio comercial, entretanto, com regiões não tão bem definidas e com declividades diferentes.

Os corpos de prova foram polarizadas até que se atingisse a densidade de corrente limite de difusão que foi praticamente a mesma para as três ligas e igual a $i_L = 10^5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e, ainda, ligeiramente superior a observada para o Al-99,75% com $i_L = 5 \cdot 10^4$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Contrariamente ao Al-99,75% em soluções desarejadas (Figuras 56, 58 e 60), as curvas obtidas ainda apresentam a formação de duas regiões, embora com um ponto de inflexão pouco definido uma vez que as declividades nas regiões são bastante próximas (em torno de $\beta_c \approx -150$ mV/década) e, praticamente, a mesma obtida na segunda região em soluções arejadas.

Após o traçado das curvas catódicas observou-se corrosão generalizada na superfície dos corpos de prova de Al 99,75% e de todas as ligas e, ainda, um ligeiro ataque localizado no silício puro, evidenciado por um escurecimento superficial em alguns pontos.

Assim como as curvas anódicas, também as curvas catódicas mais representativas dentre as obtidas para o Al-99,75% e para cada uma das diferentes ligas, foram agrupadas e apresentadas na figura 61 (arejadas) e 62 (desarejadas), juntamente com as obtidas para o alumínio de elevada pureza por VIANNA⁶².

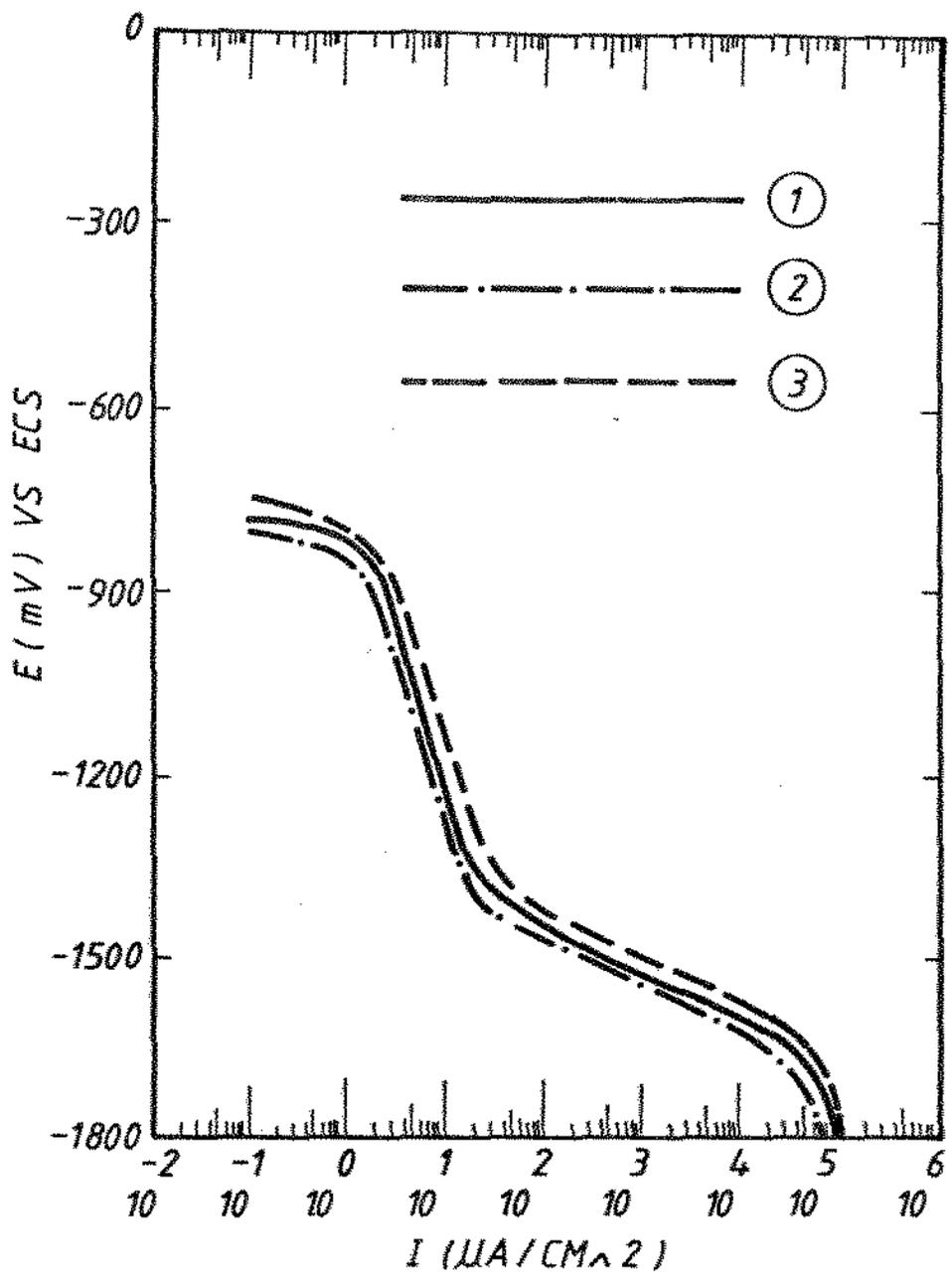


FIGURA 55 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% arejada.

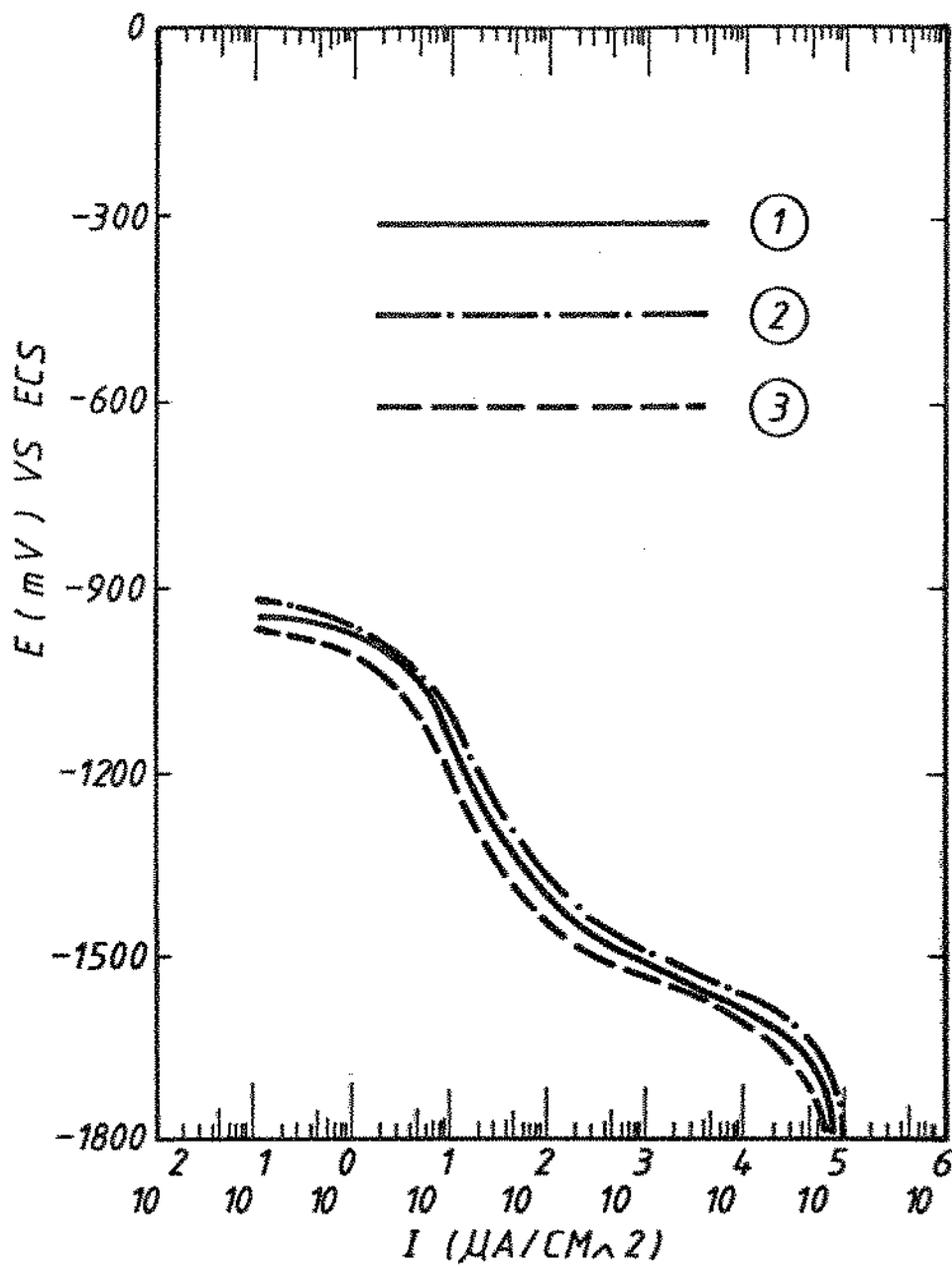


FIGURA 56 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada.

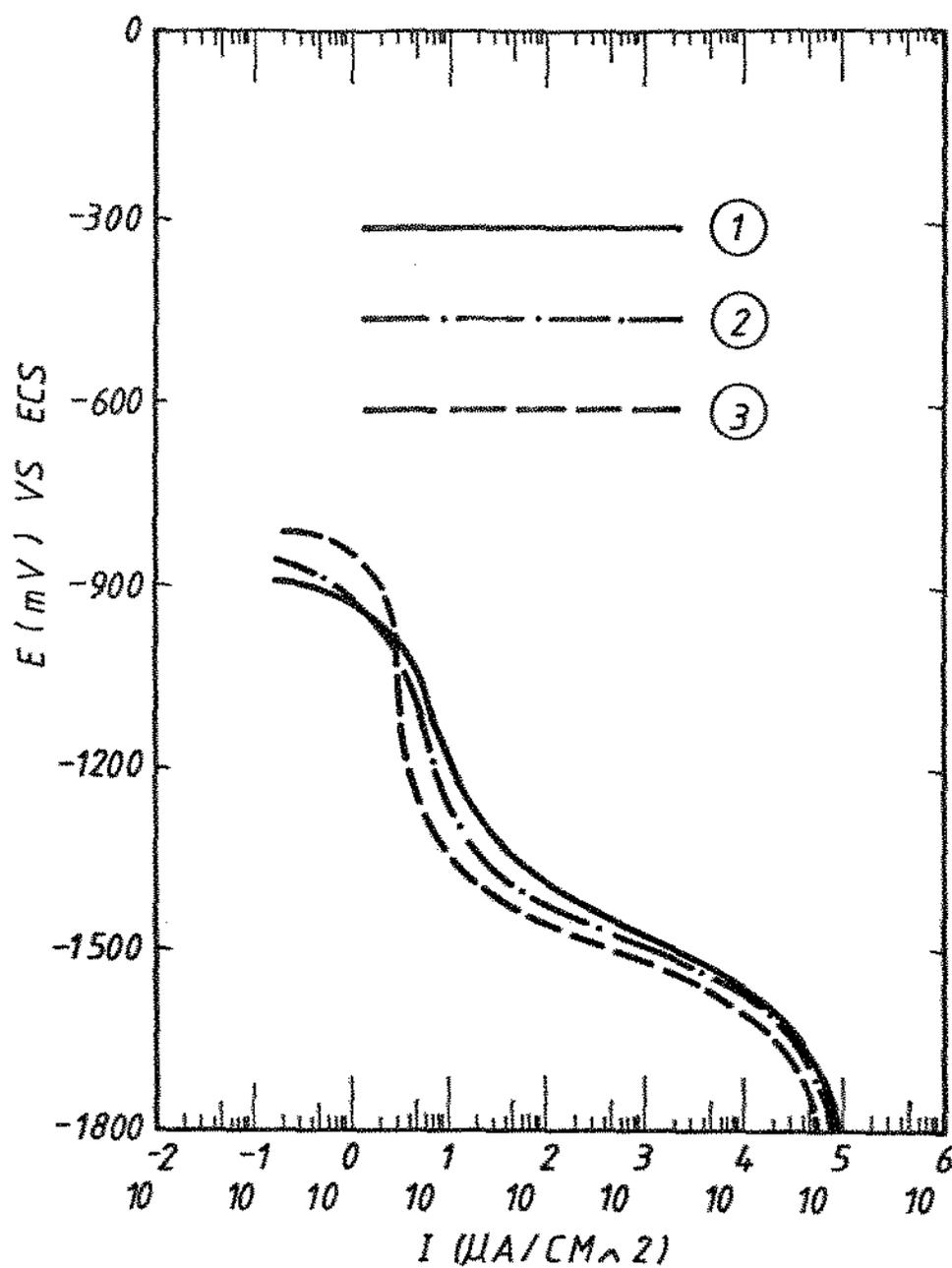


FIGURA 57 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% arejada.

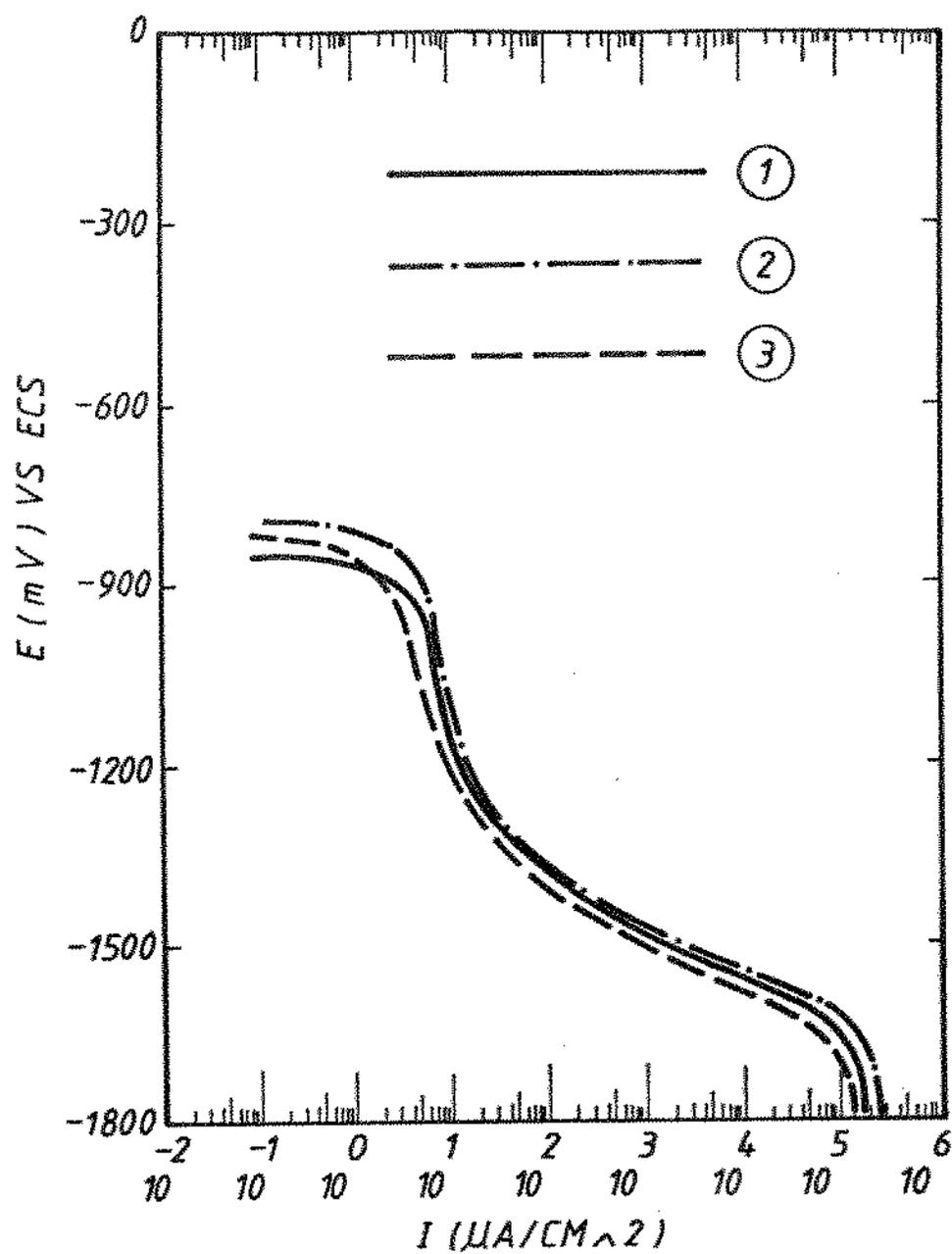


FIGURA 59 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% arejada.

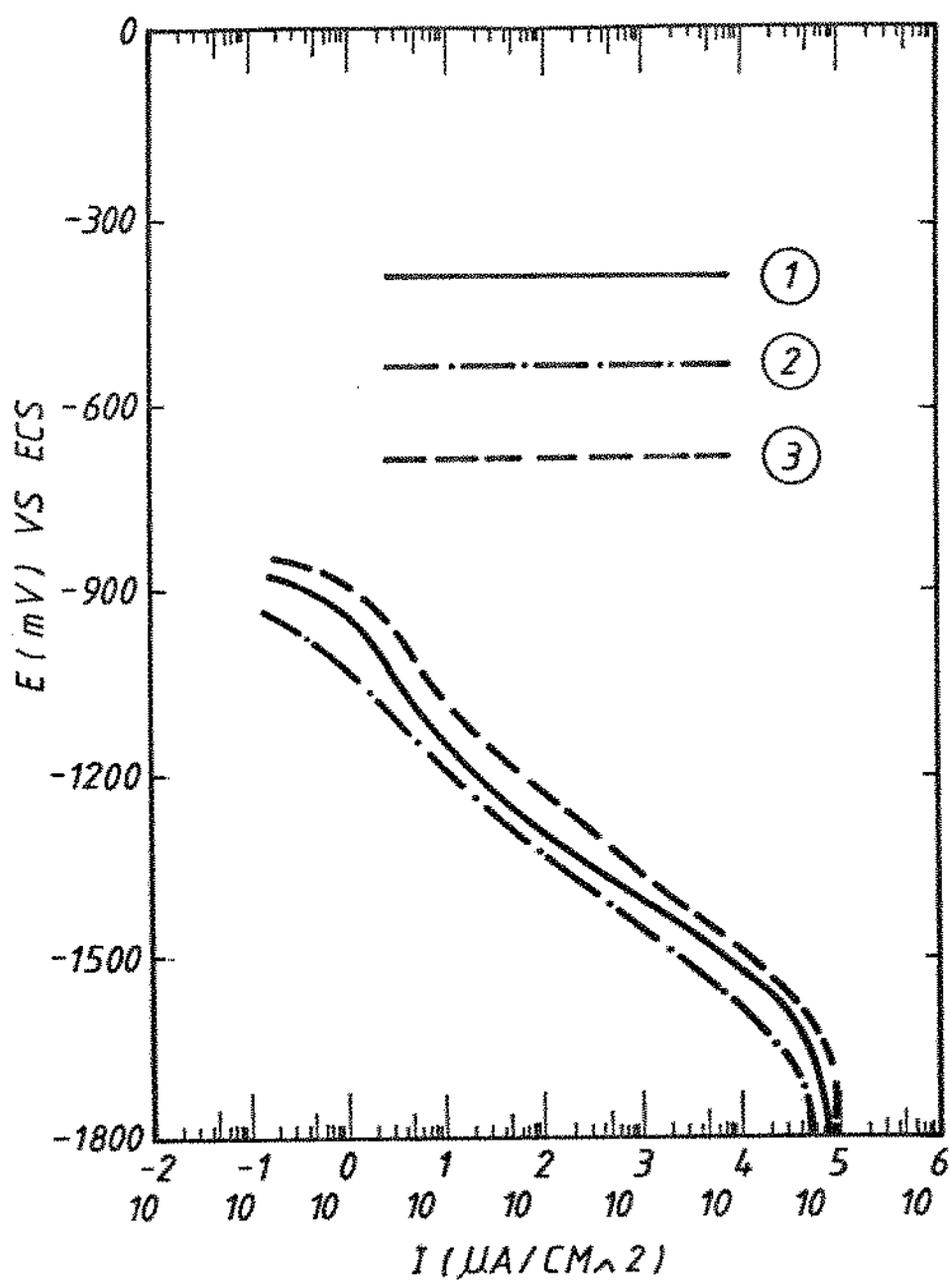
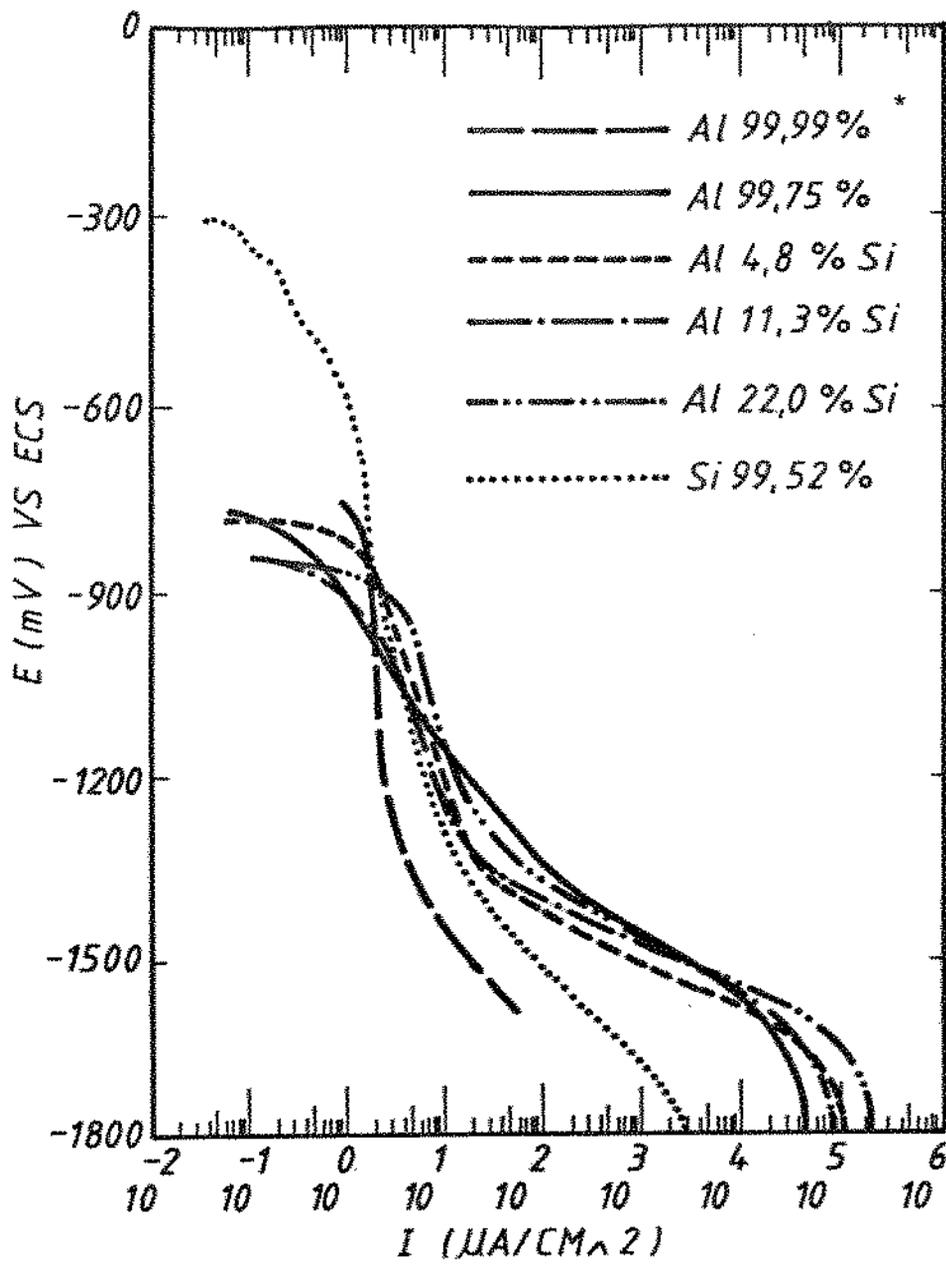
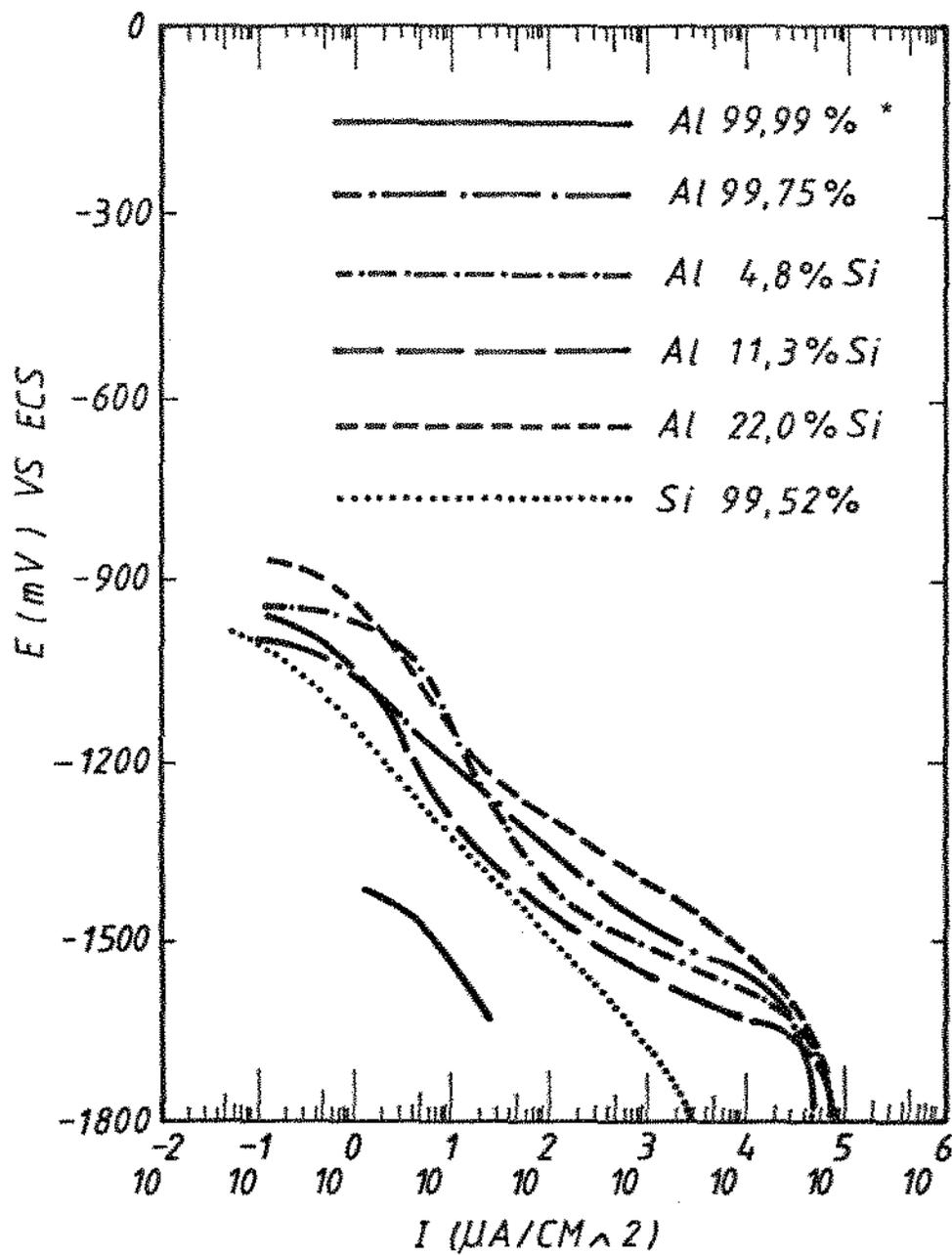


FIGURA 60 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada.



* Resultados obtidos por Vianna⁶²

FIGURA 61 - Curvas de polarização catódica obtidas para os elementos puros; Al-99,99% (---), Al-99,75% (—), Si-99,52% (...) e para as ligas Al-4,8%Si (---), Al-11,3%Si (-.-) e Al-22,0%Si (-.-.-) em solução de NaCl 3,0% arejada.



* Resultados obtidos por Vianna⁶².

FIGURA 62 - Curvas de polarização catódica obtidas para os elementos puros; Al-99,99% (—), Al-99,75% (-·-), Si-99,52% (··) e para as ligas Al-4,8%Si (-·-), Al-11,3%Si (—) e Al-22,0%Si (---) em solução de NaCl 3,0% desarejada.

Observa-se que as curvas obtidas para as ligas se apresentam agrupadas e com um comportamento equivalente entre si, para toda faixa de potenciais estudada e, ainda, semelhante ao obtido para o Al-99,75%, principalmente na segunda região, isto é, para potenciais mais ativos.

O silício puro, semelhantemente ao alumínio de pureza 99,99%, apresentou, desde o potencial de corrosão, curvas com uma polarização sempre maior do que as observadas para as ligas e praticamente paralelas a partir de $E_{SCE} = -1300$ mV, início da região correspondente a evolução de hidrogênio.

O valor da densidade de corrente limite de difusão para o silício puro é de $i_L = 10^4$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (valor esse não notável no gráfico), aproximadamente uma década menor do que o obtido para as ligas.

Em soluções desarejadas as três ligas estudadas apresentaram novamente um comportamento semelhante entre si, embora menos agrupadas do que em soluções arejadas.

O silício puro, assim como o alumínio de pureza 99,99%, apresentou um comportamento bastante linear no diagrama E vs. log i. As curvas obtidas para as ligas se apresentaram numa região de potenciais ligeiramente mais ativos dos observados para o silício puro e bastante mais ativos dos encontrados para o alumínio de pureza 99,99%.

Independentemente do caráter arejado ou desarejado da solução não se observou uma correlação bem definida entre o teor de silício e o comportamento catódico das ligas.

4.2 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

A composição química das ligas foi selecionada de modo a compreender as diferentes classes de ligas possíveis indicadas pelo diagrama de fase e que fossem comercialmente empregadas, a fim de facilitar o processo de seleção de uma delas para um componente.

Os resultados das análises químicas das ligas estudadas, apresentados na Tabela 7 mostraram teores de silício dentro do desejado sendo a liga 1 hipoeutética com 4,8% de silício, a liga 2 eutética* com 11,3% de silício e a liga 3 hipereutética com 22,0% de silício.

As ligas estudadas apresentaram teores de silício sempre acima do limite de solubilidade de tal modo que em todos os casos se observou na microestrutura os cristais de silício quase puro ou fase β (Figuras 19 a 24).

Como já foi sugerido por BAILEY³ o silício introduzido nas ligas não fica distribuído na forma de cristais ou partículas isoladas, como sugere a visualização metalográfica (Figuras 19 a 24), mas como um esqueleto contínuo formado por agulhas ou placas interligadas que pode ser identificado apenas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 25 a 27).

O maior grau de refino obtido com o tratamento de modificação desenvolvido por PACZ³ foi observado na liga Al-11,3%Si onde os ramos da fase β estão mais delgados e entrelaçados (Figuras 26a a 26c). Enquanto que para a liga Al-22,0%Si o refino parcial da estrutura já era esperado, devido a elevada quantidade de silício presente; para a liga Al-4,8%Si esse fato deve ter ocorrido devido a um tempo demasiado entre a inoculação do agente modificador e o vazamento.

* O teor de silício mais aceito para o ponto eutético é 11,6%Si⁶.

O silício influencia a resistência à corrosão do alumínio como ficou evidenciado quer nos ensaios de imersão quer nos ensaios eletroquímicos.

As observações efetuadas após 1000 horas de imersão (Figuras 29 a 31) mostraram que a corrosão por pites, que no alumínio puro apresentou um aspecto irregular e com muitas reentrâncias, nas ligas Al-4,8%Si e Al-11,3%Si ocorreu sempre contornando os precipitados de silício, apresentando um formato arredondado e com paredes polidas.

Na liga Al-22,0%Si o alumínio da fase α está sempre contornando cristais de silício, tanto primários quanto do eutético, (não existem dendritas da fase α) e desse modo os pites, formados pela dissolução preferencial do alumínio, revelaram também um aspecto de corrosão seletiva (Figuras 35 e 36).

MONDOLFO¹ também constatou corrosão preferencial do alumínio numa liga Al-10%Si, entretanto uma observação importante não comentada pelo autor é que a dissolução preferencial do alumínio ocorre dentro das células do eutético e nunca no interior das dendritas de alumínio (Figuras 33, 34 e 40b). Este fato será discutido em mais detalhes posteriormente.

Apesar do silício influenciar decisivamente na morfologia da corrosão quando adicionado ao alumínio, ele reduz apenas ligeiramente a resistência à corrosão, como pode ser observado pelos valores obtidos da taxa de corrosão apresentados na tabela 8.

Comparando os valores da tabela 8 observamos que tanto a densidade como a profundidade dos pites foram ligeiramente maiores nas ligas com teor de silício mais elevado. Com relação ao tamanho dos pites isto só não ocorreu entre as ligas Al-4,8%Si e Al-11,3%Si, onde o aumento no teor de silício resultou em pites menores no ensaio de imersão.

É de consenso geral que todos os filmes de óxidos superficiais contêm falhas e defeitos inclusive os formados sobre metais de elevada pureza. A densidade de defeitos aumenta quando se adiciona elementos de liga principalmente para os insolúveis, formadores de segundas fases e precipitados, como ocorre com o silício.

Aumentando o teor de silício produzimos ligas que apresentam um filme de óxido superficial com maior densidade de falhas que, como mostrado por WOOD e colaboradores³⁰, representam pontos preferenciais para a adsorção de agentes agressivos, produzindo-se aí um sítio ativo e, conseqüentemente, a corrosão. Isto pode ser uma explicação para o aumento na taxa de corrosão obtido no ensaio de imersão (Tabela 8).

Os resultados obtidos nos ensaios de imersão apresentaram uma boa correlação com os resultados dos ensaios eletroquímicos como será discutido a seguir.

Através das curvas de polarização anódicas, apresentadas agrupadamente nas figuras 49 (solução arejada) e 50 (solução desarejada), pode-se observar que, em todos os casos estudados, o potencial de corrosão coincide com o potencial de pites em soluções arejadas, fato que já foi constatado anteriormente para outras ligas^{25,62}.

Em soluções desarejadas observou-se para o alumínio puro (Al-99-75%) e para as ligas Al-4,8%Si e Al-11,3%Si uma ativação no potencial de corrosão e a formação de uma zona passiva que se estendeu até o potencial de pite. Isto, entretanto, não ocorreu com a liga mais concentrada, Al-22,0%Si, que apresentou curvas praticamente idênticas independentemente do caráter arejado ou não da solução, isto é, sem uma zona de passivação e sem um potencial de pite bem caracterizado.

O alumínio e o silício usados neste trabalho não foram metais de elevada pureza mas carregam consigo outros elementos como mostrado na tabela 7. Após a fundição o grau de pureza das fases (α -quase alumínio puro e β -quase silício puro) muito provavelmente não é a mesma observada anteriormente para os elementos puros devido a redistribuição que ocorre na solidificação.

Alguns elementos, tais como o paládio e a platina, quando adicionados ao alumínio despolarizam a curva catódica de evolução de hidrogênio ainda que presentes em quantidades muito reduzidas não sendo portanto detectados na análise química efetuada (Ta

bela 7). Esta pode ser a explicação para o aumento no potencial de corrosão observado, em soluções desarejadas, com o aumento da porcentagem de silício nas ligas (Figura 50). Para a liga Al-22,0 %Si, devido a maior quantidade de impurezas, a despolarização catódica seria maior, tornando o potencial de corrosão mais nobre do que o potencial de pite e assim a zona passiva não é notada.

Os valores obtidos para o potencial de pite, parâmetro que define o rompimento da camada passiva, se apresentaram mais ativos para as ligas com maior taxa de corrosão no ensaio de imersão, o que está de acordo com as afirmações de BOHNI e UHLIG²⁰: quanto mais ativo o valor do potencial de pite maior é a tendência do metal apresentar corrosão nesse meio.

Os trabalhos de NILSEN e BARDAL²², e também NISANCIOGLU e HOLTAN²³, mostraram, entretanto, que não se deve usar exclusivamente o valor do potencial de pite como parâmetro comparativo de resistência à corrosão entre ligas de composições químicas diferentes.

As curvas de polarização catódicas arejadas e desarejadas apresentadas nas figuras 61 e 62, respectivamente, mostraram porque o silício, apesar de apresentar um potencial de corrosão muito mais nobre do que o do alumínio, não reduz muito a resistência à corrosão do alumínio. Isto ocorre devido a elevada polarização catódica, que produz baixos valores de densidade de corrente.

Observou-se que as ligas e o alumínio com grau de pureza 99,75% apresentam um comportamento muito próximo, tanto em soluções arejadas como não arejadas, e com um grau de polarização sempre menor do que o silício puro e o alumínio de elevada pureza. Não se obteve uma correlação entre o teor de silício e o comportamento catódico das ligas. A corrosão observada na superfície dos corpos de prova usados no traçado das curvas catódicas, também observados por GIMENES e colaboradores¹⁵ e VIANNA⁶², ocorre devido a alcalinização localizada na superfície originada pela reação catódica de redução do oxigênio.

A seguir é proposto um mecanismo de corrosão (Figura 63) mostrando a participação do silício na corrosão localizada das ligas de alumínio-silício em solução de NaCl 3,0% arejada.

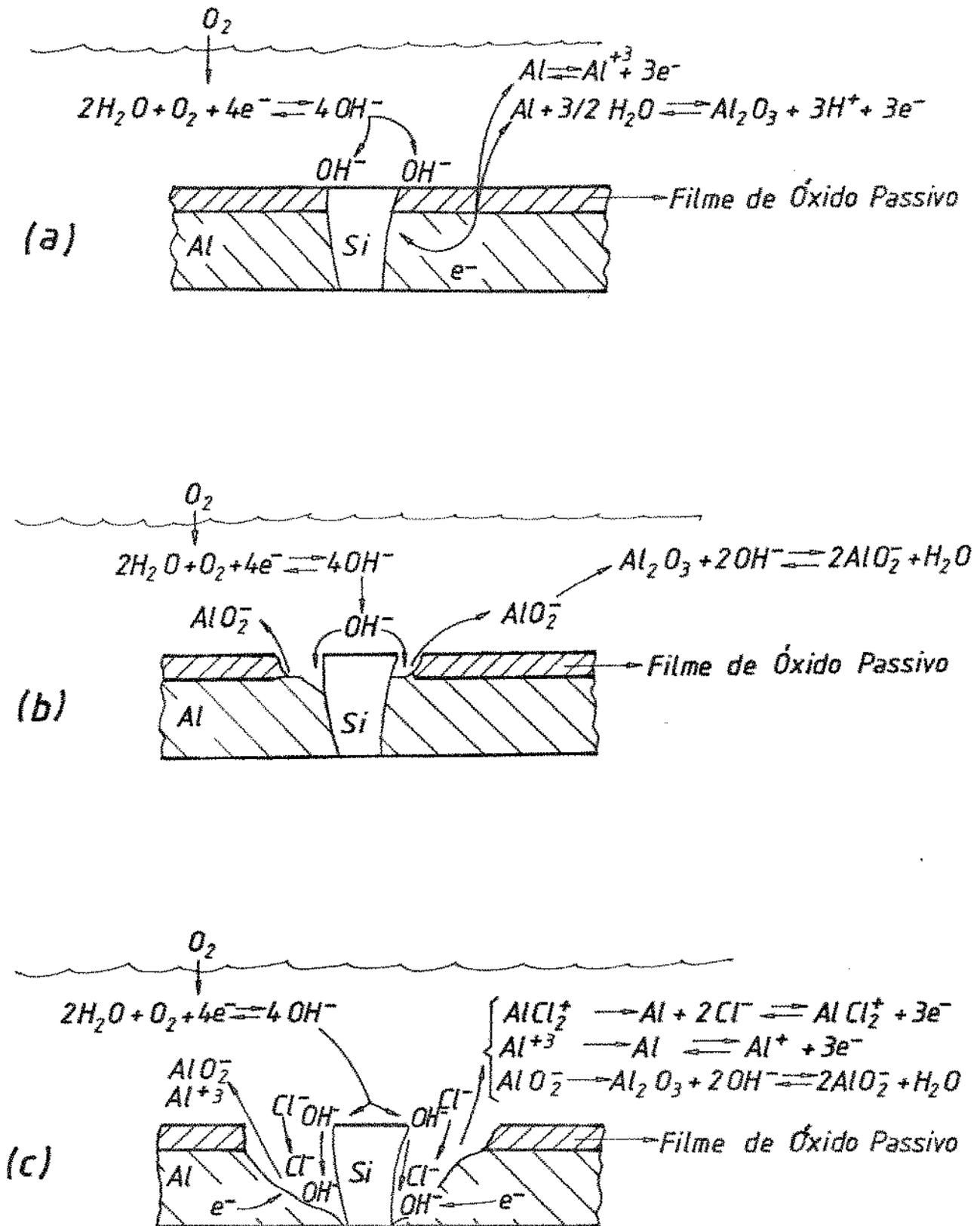


FIGURA 63 - Mecanismo de corrosão por pites das ligas Al-Si em solução aquosa arejada contendo íons cloreto.

A baixa solubilidade do silício no alumínio faz com que este microconstituente esteja presente na superfície dos corpos de prova na forma de silício quase puro. As interfaces, entre as partículas de silício e a solução sólida de alumínio, constituem-se nas regiões mais vulneráveis ao ataque corrosivo uma vez que o filme de óxido aí formado não é uniforme.

O silício apresenta um comportamento catódico com relação ao alumínio e em soluções arejadas, como a de NaCl 3,0% a reação eletroquímica que mais provavelmente ocorre sobre a sua superfície é a de redução de oxigênio. Esta reação consome elétrons e produz íons hidroxila aumentando localmente o pH (Figura 63a).

O filme de óxido de alumínio como pode ser observado pelo diagrama de Pourbaix (Figura 8a), é estável em soluções aquosas com um pH entre aproximadamente 4 e 9, sendo que em soluções mais alcalinas do que pH=9 ele pode ser dissolvido produzindo íons AlO_2^- (Figura 63b) expondo nestes sítios o alumínio metálico.

Isto explica a localização dos pites sempre em torno dos precipitados de silício uma vez que temos nesta região condições de dissolução do alumínio metálico e do óxido de alumínio pela ação, quer dos íons cloreto, quer dos íons hidroxila (Figura 63c). Pode-se dizer ainda que o processo é auto-sustentável, pois como pode ser observado na figura 63, os íons hidroxila produzidos catódicamente são consumidos posteriormente através das reações anódicas.

A redução na resistência à corrosão por pites, pela ação do silício nas ligas estudadas, é, entretanto, mínima devido a baixa eficiência catódica do silício resultante da elevada polarização aí existente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O estudo da influência do teor de silício na corrosão localizada das ligas alumínio-silício em soluções aquosas de NaCl 3,0% nos conduziu às seguintes conclusões:

- 1 - O silício, adicionado para produzir as ligas alumínio-silício, influencia o comportamento eletroquímico do alumínio em soluções de NaCl 3,0%.
- 2 - Adições de silício até o teor do ponto eutético dão origem a ligas que, assim como o alumínio puro, apresentam corrosão por pites em soluções de NaCl 3,0%. A liga com maior teor de silício, hipereutética Al-22,0%Si, apresentou, além dos pites, semelhantes aos anteriores, outros menores distribuídos por toda a superfície revelando um aspecto de corrosão seletiva.
- 3 - Apesar da elevada diferença no potencial de corrosão existente entre o alumínio e o silício, neste meio, a redução na resistência à corrosão pela adição do silício é pequena. Isto ocorre devido a baixa densidade de corrente catódica na superfície do silício que apresenta uma elevada polarização.
- 4 - A adição do silício ao alumínio determina a localização dos pites que passam a ocorrer sempre em torno dos precipitados de silício nas células do eutético.
- 5 - Segundo o mecanismo proposto, a corrosão deve ocorrer nas ligas devido a alcalinização localizada produzida pela reação catódica sobre os precipitados de silício tornando o pH, nestes sítios, alto o suficiente para promover a dissolução do alumínio.

- Sugestões para trabalhos futuros

- 1 - Estabelecer a influência do teor de silício, nas ligas Al-Si, na curva de progresso da corrosão por pites.
- 2 - Caracterizar a influência do grau de refino microestrutural na resistência à corrosão e na morfologia do ataque em ligas Al-Si.
- 3 - Realizar ensaios com ligas Al-Si preparadas a partir de alumínio e silício de elevada pureza para avaliar a influência das impurezas na resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. MONDOLFO, L.F., Aluminium Alloys-Structure and Properties, Londres, The Whitefriars Press, 1976, pp. 120-151.
02. HANSEN, M., Constitution of Binary Alloys, N.Y., McGraw-Hill, 1958, p. 133.
03. BAILEY, A.R., Foundry Metallography, Surrey, Gatwick Press, 1971, pp. 30-41.
04. PACZ, A., Patent USA Nº 1.387.900, 1920.
05. OTANI, B., J. Inst. Metals, 2, 1926, pp. 243-267.
06. GWYER, A.G.C. e PHILLIPS, H.W.L., J. Inst. Metals, 2, 1926, pp. 283-313.
07. GUILLET, C., Rev. Mét., 19, 1922, p. 303, in ref. 06, p. 287.
08. COUTINHO, T.A., Metalografia de Não Ferrosos: Análise e Prática, S.P. Edgard Blücher, 1980, pp. 85-87.
09. CRIADO, A.J., et alii, Pract. Met., 24, 1987, pp. 175-179.
10. BRADASHIA, C., Coord. Fundação de Ligas não Ferrosas, 3ª Ed., Associação Brasileira dos Metais, S.P., 1971, Cap. 5.
11. KOLOTYRKIN, Ja. M., Corrosion, 8, (19), 1963, pp. 261t-268t.
12. JOHNSON, W.K., Br. Corros. J., 6, (9), 1971, pp. 200-204.
13. POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 171.
14. TANAKA, D., Tese de Mestrado, ITA, 1971, p. 2.

15. GIMENES, Ph. et alii, Corrosion, 37, (12), 1981, p. 673-681.
16. KOLORTYRKIN, Ja. M., J. Electrochem. Soc., 108, 1961, p. 209.
17. WHITAKER, M., Metal Industry, 80, (10), 1952, p. 184.
18. HOAR, T.P. e JACOB, W.R., Nature, Londres, 1967, pp.
19. GALVELE, J.R. e De MICHELE, S.M., Metalurgia, 1965, (27), 1971, p. 589.
20. BOHNI, H. e UHLIG, H.H., J. Electrochem. Soc., 216, (7), 1969, pp. 907-910.
21. GALVELE, J.R. et alii, Critical Potentials for Localized Corrosion of Aluminium Alloys, U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williansburg, 1971, pp.2-4.
22. NILSEN, N. e BARDAL, E., Corros. Sci., 17, 1977, p. 635.
23. NISANCIOGLU, K. e HOLTAN, H., Corrosion Sci., 18, 1978, p.835.
24. FOLEY, R.T., Corrosion, 5, (42), 1986, pp. 277-288.
25. CECCHINI, M.A.G. e TANAKA, D.K., Corrosão e Proteção, 11, 1976, p. 28.
26. BROLI, A. e HOLTAN, H., Corros. Sci., (13), 1973, pp. 247-258.
27. JANIK-CZACHOR, M. et alii, Br. Corros. J. 4, (15), 1980, pp. 154-161.
28. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., Localized Corrosion NACE - 3, 1974, p. 313.
29. DALLEK, S. e FOLLEY, R.T., J. Electrochem. Soc., 123, 1976, p. 1775.

30. WOOD, G.C. et alii, Localized Corrosion, NACE-3, 1974, pp.526-539.
31. GALVELE, J.R., J. Electrochem. Soc. 123, 1976, p. 464.
32. HEINE, M.A. et alii, J. Electrochem. Soc., 112, 1965, p. 24.
33. JANIK-CZACHOR et alii, Corros. Sci., 15, 1975, p. 775.
34. AUGUSTYNSKI, J., Passivity of Metals Electrochemical Society, Pennington, p. 989, 1978, in ref. 24, p. 278.
35. OKAMOTO, G., Corros. Sci, 13, 1973, pp. 471-489.
36. HUBNER, W. et WRANGLER, 4th Scand. Corrs. Cong., 1964, p. 61.
37. BROWN, B.F. et alii, J. Electrochem. Soc., 47, 1951, p. 1121.
38. LE, A.H. et FOLEY, R.T., Corrosion, 4 (40), 1984, p. 195.
39. UHLIG, H.H., Corrosion and Corrosion Control, J. Wiley, N.Y., 1971, pp. 317-319.
40. GODARD, H.P. et alii, The Corrosion of Light Metals, J. Wiley N.Y., 1967, pp. 12-70.
41. Van HORN, K.R., Aluminium; Properties Physical Metallurgy and Phase Diagrams, 2^a ed., Metals Park, ASM, 1967, vol. 1, cap. 1 e 7.
42. HOLLINGSWORTH, E.H. et HUNSICKER, H.Y., Corrosion Resistance of Aluminium and Aluminium Alloys, Metals Handbook, 9^a ed., Metals Park, ASM, 1980, vol. 2, pp. 204-212.
43. PATTEN, F.B. Materials Protection, (2), 1968, pp. 31-32.
44. Vereinigung Deutscher Schmeltzherften, Metallurgia, (3), 1968, pp. 103-109.

45. Alcoa Laboratory Report (CT-560), in ref. 44, p. 104.
46. COLWELL, D.L., ASTM Bulletin, (1), 1950, p. 51-53.
47. WHITAKER, M., Metal Industry, 80, (11), 1952, pp. 207-212.
48. WHITAKER, M., Metal Industry, 80, (18), pp. 346-350.
49. GUMINSKI, R.D. et alii, Trans. Inst. Metal Finish, 46, 1968, p. 44.
50. MURRAY, G.A.W. et alii, Br. Corros. J., 2, 1967, pp. 216-218.
51. STEINER-RAINER, R., Korrosion u Metallschutz, 16, 1940, p. 278; in ref. 48 p. 348. •
52. NOWOTNY, H. e MARQUARDT, Mikroskopie, 1949, 4, (3-4), p. 71, in ref. 17, p. 186.
53. RAINOR, G.U., J. Inst. Metals, 70, 1944, p. 531.
54. LEES, D.C.G. e HALL, W.L., B.N.F.M.R.A. Report R.R.A. 723, Oct. 1946, in ref. 48, p. 349.
55. BONSACK, W., ASTM Bulletin, Aug., 117, 1942, p. 45.
56. CHAMPION, F.A., Ensaio de Corrosion, Urmo Bilbao, 1970, pp. 60-73, pp. 92-102 e pp. 398-407.
57. GRASHENKO, B.F. e DAROVISKI, V., Legkie Metalli, 1, 1936, p. 17, in ref. 47, p. 211.
58. BAILEY, G.H., J. Inst. Metals, 9, 1913, p. 79.
59. Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Testing Especimens, Norma ASTM- G1 - 81.

60. KNECHTEL, H.E. et alii, Metallographic Practice Generally
Aplicable to All Metals, Metals Handbook, 8^a ed., Metals
Park, ASM, 1973, vol. 1, p. 30.
61. Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, Norma ASTM
646-76.
62. VIANNA, R.O., Tese de Mestrado, UFRJ, 1978, pp. 58-72.
63. SMIALOWSKA, Z.S. e CZACHOR, M.J., Corr. Sci., 11, 1971, p.
901.

ANEXO I

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1	- Diagrama de equilíbrio das ligas Al-Si	5
Fig. 2	- Identificação das fases presentes das ligas do grupo Al-Si	6
Fig. 3	- Aspecto microestrutural da fase γ contendo ferro como impurezas nas ligas Al-Si. (a) Liga modificada com granulação fina; as partículas de γ Al-Fe-Si aparecem mais na forma de agulhas finas. Sem ataque - 500X. (b) Liga não modificada com fases γ , Al-Fe-Si em agulhas e escrita chinesa dispersas no eutético. Sem ataque - 250X.....	8
Fig. 4	- Cristais primários de FeSiAl_5 na matriz eutética Al-Si. Fundição em areia - 250X.	9
Fig. 5	- Agulhas longas de partículas primárias de γ , FeSiAl_5 , numa matriz escura eutética Al-Si - 250X	9
Fig. 6	- Observação através do microscópio eletrônico de varredura. Partículas de silício formando uma estrutura contínua. (a) Não modificada - 175X (b) Modificada - 1600X (c) Não modificada - 875X (d) Modificada - 8000X	11
Fig. 7	- Ação de agentes modificadores no diagrama de equilíbrio Al-Si	13
Fig. 8a	- Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema alumínio-água a 25°C	17

Fig. 8b - Diagrama de Pourbaix, simplificado para o sistema alumínio-água a 25°C	19
Fig. 9 - Diagrama experimental com áreas de corrosão por pites, passividade imperfeita e ataque generalizado	22
Fig. 10 - Desenho esquemático de um filme de óxido hidratado com estrutura na forma de um gel	28
Fig. 11 - Mecanismo de crescimento do pite no alumínio	28
Fig. 12 - Corrosão preferencial do alumínio numa liga de alumínio, 10%Si e 0,5%Fe	35
Fig. 13 - Curvas de polarização anódica das ligas com 6,0%Si e 24%Si	35
Fig. 14 - Efeito da corrosão na resistência à tração de alongamento	38
Fig. 15 - Efeito da exposição atmosférica na resistência à tração e alongamento.....	38
Fig. 16 - Suporte para montagem de eletrodos	46
Fig. 17 - Esquema do sistema de polarização utilizado no traçado das curvas de polarização. CE - contra eletrodo. ET - eletrodo de trabalho; ER - eletrodo de referência	49
Fig. 18 - Equipamento utilizado para os ensaios de polarização. A: Potenciostato; B: célula de polarização ; C: Microcomputador; D: monitor de vídeo; E: Impressora	49
Fig. 19 - Liga 1 (Al-4,8%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica - 42,5X.	51
Fig. 20 - Mesma secção da figura 19 com maior aumento - 170X	51
Fig. 21 - Liga 2 (Al-11,3%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica-42,5X.	52

Fig. 22 - Mesma secção da figura 21 com maior aumento - 170X	52
Fig. 23 - Liga 3 (Al-22,0%Si), aspecto médio. Estrutura "como fundida". Sem ataque, microscopia óptica - 42,5X	53
Fig. 24 - Mesma secção da figura 23 com maior aumento - 170X.	53
Fig. 25 - Liga 1 (Al-4,8%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X	55
Fig. 26 - Liga 2 (Al-11,3%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico. (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X	56
Fig. 27 - Liga 3 (Al-22,0%Si), visualização no microscópio eletrônico de varredura. Ataque eletrolítico	57
Fig. 28 - Aspecto macroscópico dos corpos de prova após 1000 horas de ensaio de imersão. A: Sem remoção dos produtos de corrosão; B: Após limpeza química ASTM G1-81.	60
(a) Alumínio puro; (b) Liga 1: Al-4,8%Si; (c) Liga 2: Al-11,3%Si; (d) Liga 3: Al-22,0%Si	61
Fig. 29 - Alumínio puro, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X	63
Fig. 30 - Idem figura 29 com maior aumento - 1000X	63
Fig. 31 - Liga Al-4,8%Si, morfologia do ataque após o ensaio de imersão (1000h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X	64
Fig. 32 - Idem figura 31, com maior aumento - 1000X	64
Fig. 33 - Liga Al-11,3%Si, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X	65

Fig. 34 - Idem figura 33, com maior aumento - 1000X	65
Fig. 35 - Liga Al-22,0%Si, morfologia do ataque após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl) e limpeza química. Microscopia eletrônica de varredura - 500X	66
Fig. 36 - Idem figura 35 com maior aumento - 1000X	66
Fig. 37 - Análise em microsonda por Energia Dispersiva de Raios X no ponto 1 da figura 34 (Al-11,3%Si)	67
Fig. 38 - Análise em microsonda por Energia Dispersiva de Raios X no ponto 2 da figura 34 (Al-11,3%Si)	68
Fig. 39 - Análise em microsonda por Energia Dispersiva de Raios X no ponto 3 da figura 34 (Al-11,3%Si)	69
Fig. 40 - Secção transversal após ensaio de imersão (1000 h em 3,0%NaCl)	70
Fig. 41 - Curvas de polarização anódica obtida para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% arejada	72
Fig. 42 - Curvas de polarização anódica obtida para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% desarejada	73
Fig. 43 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% arejada	74
Fig. 44 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada	75
Fig. 45 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% arejada.	76
Fig. 46 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada	77

Fig. 47 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% arejada	78
Fig. 48 - Curvas de polarização anódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada	79
Fig. 49 - Curvas de polarização anódicas do Al-99,99% (--), do Al-99,75% (-) e das ligas Al-4,8%Si (--), Al-11,3%Si (-.-) e Al-22,0%Si (-.-.-) em solução de NaCl 3,0% arejada	80
Fig. 50 - Curvas de polarização anódicas do Al-99,99% (--), do Al-99,75% (-) e das ligas Al-4,8%Si (--), Al-11,3%Si (-.-) e Al-22,0%Si (-.-.-) em solução de NaCl 3,0% desarejada	81
Fig. 51 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% arejada	84
Fig. 52 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de alumínio comercial (99,75%) em solução de NaCl 3,0% desarejada	85
Fig. 53 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova do silício puro (99,32%) em solução de NaCl 3,0% arejada	86
Fig. 54 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de silício puro (99,32%) em solução de NaCl 3,0% desarejada	87
Fig. 55 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% arejada	89
Fig. 56 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-4,8%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada	90

Fig. 57 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% arejada	91
Fig. 58 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova da liga Al-11,3%Si em solução de NaCl 3,0% desarejada	92
Fig. 59 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-22,0%Si em solução de NaCl 3,0% arejada	93
Fig. 60 - Curvas de polarização catódica obtidas para 3 corpos de prova de liga Al-22,0% em solução de NaCl 3,0% desarejada	94
Fig. 61 - Curvas de polarização catódica obtidas para os elementos puros. Al-99,99% (---), Al-99,75% (—), Si-99,52% (...) e para as ligas Al-4,8%Si (---), Al-11,3%Si (---) e Al-22,0%Si (----) em solução de NaCl 3,0% arejada	95
Fig. 62 - Curvas de polarização catódica obtidas para os elementos puros; Al-99,99% (—), Al-99,75% (---), Si-99,52% (...) e para as ligas Al-4,8%Si (---), Al-11,3%Si (---), Al-22,0%Si (---) em solução de NaCl 3,0% desarejada.	96
Fig. 63 - Mecanismo de corrosão por pites das ligas Al-Si em solução aquosa arejada contendo íons cloreto..	102

A N E X O II

ÍNDICE DE TABELAS

Tab. 1 - Quantidades de sódio necessárias à modificação ...	13
Tab. 2 - Mistura de sais, temperatura de adição e quantidade	14
Tab. 3 - Efeito do tratamento de modificação nas propriedades mecânicas do Silumin	16
Tab. 4 - Valores de pH da solução no interior de uma trinca de corrosão sob tensão	31
Tab. 5 - Análise da concentração de íons Al^{+3} na solução do interior de uma trinca de corrosão sob tensão	32
Tab. 6 - Potencial de eletrodo de soluções sólidas de alumínio e seus constituintes	34
Tab. 7 - Análise química das ligas ensaiadas	45
Tab. 8 - Morfologia e taxa de corrosão das amostras em NaCl 3,0%	62