INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
“Autarquia associada à Universidade de São Paulo”

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DOS INTERMETÁLICOS
PRESENTES NA LIGA AA2024-T3, POR MEIO DE TÉCNICAS DE
MICROSCOPIA ASSOCIADAS A TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.**

FERNANDA MARTINS QUEIROZ

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr^a Isolda Costa

São Paulo
2008

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
“Autarquia associada à Universidade de São Paulo”

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DOS INTERMETÁLICOS
PRESENTES NA LIGA AA2024-T3, POR MEIO DE TÉCNICAS DE
MICROSCOPIA ASSOCIADAS A TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.**

FERNANDA MARTINS QUEIROZ

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr^a Isolda Costa

São Paulo
2008

DEDICATÓRIA

À minha família que esteve ao meu lado incondicionalmente até o fim desta tese, passando comigo os “perrengues” que ninguém imagina. Sr Mané (meu pai), Dn^a Nena (minha mãe), Flu (minha super irmã), Vladico (meu irmão que me dava a real) e a Re (minha cunhada linda que torce por mim): AMO TODOS VOCÊS!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus que me indicou esse caminho e me deu coragem, força e fé para segui-lo.

A minha família que sempre esteve ao meu lado, incondicionalmente.

A minha orientadora Dra Isolda Costa, por todos esses anos de apoio, orientação, paciência, amizade e confiança. Que eu possa sempre ouvir as risadas gostosas dela.

Ao Prof. Hercílio Gomes de Melo, pelas boas idéias para esta tese, pelo auxílio em todas as horas, pelo carinho e amizade. Mais que um professor um grande amigo para sempre.

Aos amigos Mara e Emerson que estiveram muito próximos de mim nesses últimos meses, me dando muito apoio, força, palavras de confiança e boas risadas na nossa situação de alunos em fim de tese. Também aos amigos Sérgio e Renato com quem eu sempre pude contar, pessoas equilibradas e super do bem! À amiga Maysa com quem tive a oportunidade de conviver e de conhecer melhor naqueles meses de doutorado em Lisboa onde rimos e choramos muito. Ao Jean que é um amigo maravilhoso, sempre me socorrendo e me fazendo rir muito com seus “golpes” de inteligência extraordinária. Torço muito por todos vocês!

Ao Olandir, não só pelo grande técnico de laboratório que ele é, mas principalmente pelo seu grande coração, sempre saindo em nossa defesa e como ele diz: *“sempre de bem com a vida!”*.

A turminha da copa, Cebola, Cebolinha, Dileusa, Glauson, Mariano, Beraldo, Rene, Sr Joaquim, Osvaldo (Cardoso), que tornava o dia mais agradável depois de um bate-papo divertido tomando o café da Dn^a Judith a quem também agradeço. E ao Pereira, com seu alto astral, sempre me jogando pra cima.

A Dra Elisabete Jorge Pessini, pela oportunidade do estágio e pelo convívio durante esses anos.

A Zehbour Panossian que me recebeu em seu laboratório e a todos os amigos que fiz no Laboratório de Corrosão do IPT. Aprendi muito com vocês.

Aos amigos (alunos e professores) do LEC/DEQ/EPUSP sempre receptivos, dispostos a ajudar e a marcar um super almoço onde ríamos e nos divertíamos.

Aos professores e alunos do GECEA/IST/Lisboa, especialmente ao Mestre João Torres que me auxiliou e foi amigo durante os sete meses que estive com eles. À Dra

Alda Maria Simões por ter me recebido em seu laboratório. Ao Prof. João Salvador por sempre estar por perto tornando o ambiente descontraído e à Dra Fátima Montemor pelos comentários sempre pertinentes sobre o trabalho. Ao Dr. Antonio Alexandre C. Bastos da Universidade de Aveiro pela disposição e esclarecimentos sempre na hora certa.

À Vera Batista amiga da minha família que sempre torceu por todos nós e me trouxe muitas palavras de fé nestes últimos meses e a toda equipe da Casa de João Ramalho.

À minhas amigas de infância Márcia e Sheila.

A todos os funcionários do IPEN pela amizade e auxílio no trabalho.

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo especialmente à Dra Clarice Terui Kunishi, à Dra Marina Magnani e ao técnico Vinícius Freire Elias. Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida no Brasil e no exterior e a FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente auxiliaram no desenvolvimento desta tese.

O Senhor é o meu pastor, nada me faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranqüilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

*Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, por que Tu
estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.*

*Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça
com óleo, o meu cálice transborda.*

*Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e
habitarei na casa do Senhor por longos dias.*

Graças a Deus!

SALMO 23

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DOS INTERMETÁLICOS PRESENTES NA LIGA AA2024-T3, POR MEIO DE TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ASSOCIADAS A TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.

Fernanda Martins Queiroz

RESUMO

A liga de alumínio AA2024-T3, amplamente utilizada na indústria aeroespacial, apresenta elevada resistência mecânica conferida pela adição de elementos de liga, principalmente o Cu, que formam precipitados finamente distribuídos e coerentes com a matriz, durante o processo de envelhecimento controlado. No entanto, durante este processo, também se formam intermetálicos (IMs) maiores com composição e atividade eletroquímica diferentes da matriz, tornando a liga altamente suscetível a processos de corrosão localizada. A literatura apresenta diversos trabalhos sobre o estudo da corrosão da AA2024-T3 associada à presença dos IMs, porém, o tema ainda é bastante controverso, e muitos aspectos precisam ser estudados com mais detalhes ou mesmo ainda desvendados. Nos últimos anos, técnicas de microscopia de alta resolução, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), associadas à espectroscopia por energia dispersiva de raios – X (EDS) e a microscopia de força atômica (AFM) bem como técnicas eletroquímicas convencionais e localizadas têm auxiliado nestas pesquisas. Na presente tese serão apresentados os resultados dos estudos realizados sobre a corrosão da liga AA 2024-T3 em soluções de cloreto de baixa concentração. A investigação foi realizada aliando as técnicas de caracterização anteriormente descritas com técnicas eletroquímicas tradicionais: acompanhamento do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo, curvas de polarização (CP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e técnicas com elevado poder de resolução espacial: como a técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET). A caracterização microestrutural confirmou a heterogeneidade dos IMs, e como contribuições principais, evidenciou a existência de fases secundárias (cristalinas ou não) no interior dos próprios IMs e que a matriz da liga nas proximidades dos IMs apresenta microestrutura variável, todos estes aspectos podendo contribuir de maneira sinérgica para o complexo comportamento de corrosão exibido pelos IMs. Além do mais, mostrou-se que na corrosão os IMs estão submetidos a ataque eletroquímico e químico, este último ocasionado por aumento local do pH. Os resultados dos testes eletroquímicos convencionais mostraram que nas condições empregadas no presente estudo a corrosão da liga é dominada pelo comportamento de corrosão dos IMs, e que, dentro deste contexto, o transporte de oxigênio até os sítios catódicos formados pelos IMs, ao invés da concentração de cloretos, parece ser a etapa controladora da velocidade de corrosão. Por outro lado o tratamento da região em altas frequências dos diagramas de EIS se mostrou um importante aliado na compreensão dos processos que ocorrem na interface quando da corrosão da liga. No que se refere às técnicas localizadas, a viabilidade do uso da técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET) para estudo do início da corrosão na AA2024-T3 foi avaliada e um sistema para aquisição de dados experimentais por espectroscopia de impedância localizada (LEIS) foi montado e validado. A SVET confirmou que a atividade eletroquímica da liga AA2024-T3 se inicia desde os primeiros instantes de imersão do material no eletrólito teste.

**INVESTIGATION ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF THE
INTERMETALLICS IN THE AA 2024-T3 ALLOY BY MICROSCOPY
ASSOCIATED TO ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.**

Fernanda Martins Queiroz

ABSTRACT

The AA2024-T3 aluminium alloy is largely used in the aerospace industry. It has high mechanical properties due to the presence of alloying elements, mainly copper, that form finely distributed precipitates coherent with the matrix, during controlled aging treatment. However, during this process, large intermetallics (IMs) are also formed with composition and electrochemical activity different from the matrix, making the alloy highly susceptible to localized corrosion. Many works have been published in literature on the corrosion behavior of the AA2024-T3 alloy associated to the presence of IMs, however, the subject is still controversial and many aspects need further detailed investigation. In the last years, high resolution microscopy techniques, such as transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) associated to X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and atomic force microscopy (AFM) simultaneously with conventional and localized electrochemical techniques have largely contributed to these studies. In the present work the results of studies carried out on the corrosion behavior of the AA 2024-T3 alloy in chloride solutions of low concentration are presented. The investigation was undertaken by combining the above characterization techniques with conventional electrochemical techniques: open circuit potential (OCP) measurements as a function of immersion time, polarization curves (PC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and also techniques of high spatial resolution such as scanning vibrating electrode technique (SVET). The microstructural characterization of the AA 2024-T3 alloy corroborated the heterogeneous nature of the IMs, and as the main contributions, evidenced the presence of secondary phases (either crystalline or amorphous) inside the IMs and the heterogeneous microstructure of the matrix at the vicinity of the IMs. All these properties might synergically contribute to the complex corrosion behavior showed by the IMs. Besides, it was also found that the IMs suffer electrochemical and chemical attack, this last type being caused by local pH increase. The results of the conventional electrochemical techniques showed that under the conditions adopted in the present study, the corrosion of the AA2024-T3 is ruled by the corrosion behavior of the IMs. In this perspective, the oxygen transport to the cathodic sites generated by the IMs rather than the chloride concentration, seems to be the controlling step of the corrosion rate. On the other hand, the analysis of the EIS high frequency data allowed to elucidate the interfacial processes occurring during the corrosion of the aluminium alloy investigated. The viability of the use of SVET to study the corrosion initiation in the AA2024-T3 was evaluated and a system for experimental data acquisition by localized electrochemical impedance spectroscopy was installed and validated. The SVET showed that the electrochemical activity of the AA2024-T3 takes place since the first periods of immersion in the test electrolyte.

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>OBJETIVOS .....</u>	<u>7</u>
2.1	Objetivo geral	7
2.2	Objetivos específicos.....	7
<u>3</u>	<u>REVISÃO DA LITERATURA .....</u>	<u>8</u>
3.1	Microestrutura da liga AA2024-T3.....	8
3.2	Corrosão da liga AA2024-T3 promovida pelos intermetálicos	11
3.3	Necessidade da substituição de tratamentos superficiais que geram resíduos tóxicos	22
3.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo da corrosão da liga AA2024-T3	25
3.5	Técnicas de alta resolução aplicadas ao estudo da corrosão localizada da AA2024-T3 ..	27
3.5.1	Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET	30
3.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada - LEIS.....	35
<u>4</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS .....</u>	<u>46</u>
4.1	Materiais.....	46
4.1.1	Liga de alumínio AA2024-T3 e alumínio puro.....	46
4.2	Métodos	47
4.2.1	Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	47
4.2.2	Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios – X (EDS)	49
4.2.3	Microscopia interferométrica por mudança de fase (Phase shifting interferometric microscopy – PSIM)	50
4.2.4	Microscopia de força atômica (AFM) – modo contato.....	50
4.2.5	Ensaio eletroquímico	52
4.2.6	Ensaio com a técnica do Eletrodo Vibratório por Varredura– (SVET).....	52
4.2.7	Montagem do aparato para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS), utilizando um sistema de bi-eletrodos.....	57
4.2.7.1	Montagem do sistema	57
4.2.7.2	Descrição da célula eletroquímica utilizada para a execução dos experimentos de LEIS ..	59
4.2.7.3	Preparo dos bi-eletrodos	62
4.2.7.4	Validação do sistema	65
<u>5</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</u>	<u>68</u>
5.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios – x (EDS)	68

5.1.1	Determinação dos tipos de precipitados presentes na liga AA2024-T3 em estudo.....	68
5.1.2	Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mg com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L ⁻¹	74
5.1.3	Avaliação da variação da composição dos intermetálicos Al-Cu-Mg com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L ⁻¹	80
5.1.4	Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L ⁻¹	84
5.1.5	Avaliação da variação da composição dos IMs Al-Cu-Mn-Fe-(Si) com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol.L ⁻¹	87
5.1.6	Avaliação da morfologia dos IMs presentes na AA2024-T3 com o tempo de imersão em NaCl 0,01 mol . L ⁻¹	89
5.2	Caracterização da AA2024-T3 por microscopia de força atômica (AFM) no modo contato	94
5.3	Avaliação da morfologia e composição dos IMs presentes na AA2024-T3, por MEV e EDS, com o tempo de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹	106
5.4	Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e EDS.....	114
5.5	Microscopia interferométrica por mudança de fase (Phase shifting interferometric microscopy – PSIM).....	124
5.6	Caracterização eletroquímica	126
5.6.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Curvas de Polarização	126
5.6.2	Avaliação do efeito químico no comportamento de corrosão da AA2024-T3.....	134
5.6.3	Estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	140
5.7	Avaliação e familiarização com a Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET) para estudo das etapas iniciais da corrosão de ligas de alumínio e da AA2024-T3.....	155
5.7.1	Avaliação do erro de leitura do eletrodo vibrante – ensaios “brancos”	156
5.7.2	Interpretação dos resultados de SVET	158
5.7.3	Estudo do comportamento de corrosão do par galvânico AA2024–T3/Al 99% em NaCl 0,001 mol . L ⁻¹	160
5.7.4	Estudo do comportamento de corrosão da AA2024–T3 em NaCl 0,001 mol . L ⁻¹	178
5.8	Estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS), utilizando um sistema de bi-eletrodos.....	186
5.8.1	Avaliação dos bi-eletrodos e do procedimento de platinização	187
5.8.2	Avaliação das respostas de amplificação do sinal de potencial e do sinal de corrente enviados para o analisador durante a imersão da AA2024-T3 em NaCl 0,01 mol . L ⁻¹	195
5.8.3	Calibração do sistema com solução de ferri-ferro cianeto de potássio	212
5.8.4	Avaliação das respostas de impedância local com o sistema de bi-eletrodos sobre eletrodos de trabalho de AA2024-T3 protegidos com BTSE (bis-trietóxisililetano).....	216
6	<u>DISCUSSÃO GERAL.....</u>	<u>228</u>
7	<u>CONCLUSÕES.....</u>	<u>232</u>
8	<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</u>	<u>233</u>
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</u>	<u>234</u>

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 – Potenciais de corrosão para compostos intermetálicos comuns em ligas de alumínio. (Buchheit, 1995)
- Tabela 4.1 – Composição da liga de AA2024-T3 utilizada.
- Tabela 5.1 – Composição atômica média dos IMs, e desvios-padrão associados a cada um dos elementos. Entre parêntesis se encontra indicado o número de partículas analisadas em cada caso.
- Tabela 5.2 – Composição dos IMs de Al-Cu-Mg antes e após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.
- Tabela 5.3 – Composição dos IMs de Al-Cu-Mg antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹
- Tabela 5.4 – Composição dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) antes e após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,6 mol. L⁻¹.
- Tabela 5.5 – Valores para os elementos passivos do circuito equivalente da Figura 5.53(c) obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.
- Tabela 5.6 – Valores para os elementos passivos do circuito equivalente da Figura 5.57 obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.
- Tabela 5.7 – Valores da média das correntes para cada mapa e respectivo desvio padrão, em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Tabela 5.8 – Razão entre os valores módulos de impedância no limite BF para diagramas obtidos com diferentes amplificações do sinal de potencial. Em todos os diagramas o sinal de corrente foi amplificado em 20 vezes. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a mesma região da amostra e com distância constante em relação à superfície. Módulo de impedância a 1,93 Hz.
- Tabela 5.9 – Razão entre os valores módulos de impedância no limite BF para diagramas obtidos com diferentes amplificações do sinal de corrente. Em todos os diagramas o sinal de potencial foi amplificado em 20 vezes. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a mesma região da amostra e com distância constante em relação à superfície. Módulo de impedância a 1 Hz.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 – Representação esquemática: (a) SRET; (b) SVET (Bastos, 2005).
- Figura 3.2 – Representação esquemática do movimento do micro-eletrodo vibrante da SVET comparado ao da SRET. (Bastos, 2007).
- Figura 3.3 – Esquema com linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução, a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica (Bastos, 2002).
- Figura 3.4 – Representação elétrica equivalente da impedância local (Frateur et al., 2008).
- Figura 3.5 – Representação do posicionamento da sonda com relação às linhas de equipotencial sobre a superfície do eletrodo (Taylor, 2001).
- Figura 3.6 – Representação esquemática dos sistemas para medidas de LEIS e LEIM: (a) sistema comercial (Jorcin et al., 2006) e (b) sistema montado em laboratório.
- Figura 4.1 – Etapas de corte para obtenção do CP para análise por TEM.
- Figura 4.2 – Imagem do sistema utilizado para os ensaios de SVET (Bastos, 2002).
- Figura 4.3 – Esquema da interação entre os dispositivos para aquisição de dados do SVET (Bastos, 2002).
- Figura 4.4 – Esquema de montagem dos eletrodos de trabalho de AA2024-T3 utilizados para os ensaios de SVET. O quadrado indica toda região da varredura (3×4 mm²) e a área exposta do metal era de (1×2) mm². O esquema não está em escala.
- Figura 4.5 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho de AA2024-T3 e Al 99%, utilizado nos ensaios com SVET: (a) vista superior dos metais embutidos em resina antes de delimitada a área de ensaio; (b) vista superior e detalhe da área dos metais delimitada com fita adesiva, (2×2) mm², e da área varrida, (4×4) mm². O esquema não está em escala.
- Figura 4.6 – Imagem de uma amostra já posicionada para análise com SVET. Observa-se o eletrodo vibrante, o eletrodo de referência e contra eletrodo, além do reservatório delimitado com fita adesiva (Bastos, 2002).
- Figura 4.7 – Representação esquemática do sistema utilizado para realização das medidas de LEIS.

- Figura 4.8 – Célula eletroquímica utilizada para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).
- Figura 4.9 – Porta-amostras para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).
- Figura 4.10 – Amostra embutida e preparada para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).
- Figura 4.11 – Fotografia de um bi-eletródo utilizado nos ensaios de LEIS. Os detalhes indicam as extremidades dos fios de platina, antes e após a platinização.
- Figura 4.12 – Fotografia do sistema utilizado e esquema das conexões da célula ao amplificador.
- Figura 4.13 – Fotografia da montagem da célula eletroquímica para execução dos ensaios de LEIS.
- Figura 5.1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para diferentes amostras do mesmo lote da liga AA2024-T3. Os detalhes indicam as morfologias dos IMs presentes na liga e sua distribuição da superfície.
- Figura 5.2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando as morfologias e espectros de EDS típicos para os IMs presentes na liga AA2024-T3 em estudo.
- Figura 5.3 – Micrografias de duas regiões de um mesmo CP analisadas antes da imersão em solução de cloreto. Os detalhes indicam a pré-existência de um processo de corrosão advindo da etapa de preparação.
- Figura 5.4 – Micrografias do CP analisado após 1 hora de imersão em NaCl 0,6M.
- Figura 5.5 – Micrografias dos corpos-de-prova antes e após 1 hora, 2 horas e 3 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mg em função do tempo de imersão.
- Figura 5.6 – Micrografias de uma mesma região de um corpo-de-prova avaliada antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados em função do tempo de imersão.
- Figura 5.7 – Micrografias de um IM de Al-Cu-Mg antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia do IM em função do tempo de imersão.

- Figura 5.8 – Micrografias dos corpos-de-prova antes e após 1, 2, 3 e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) em função do tempo de imersão.
- Figura 5.9 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA2024-T3 antes e após imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹: (a) antes da imersão; (b) após uma hora de imersão e (c) após 2 horas de imersão.
- Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV de outra região do CP apresentado na Figura 5.9 antes e após imersão em NaCl 0,01 mol L⁻¹: (a) antes da imersão; (b) após uma hora de imersão e (c) após 2 horas de imersão. Círculos indicam partículas inferiores a 1 µm e entre 1 µm e 2 µm dissolvidas.
- Figura 5.11 – Detalhes dos IMs de Al-Cu-Fe-Mn nas diferentes regiões do CP apresentado nas Figuras 5.9 e 5.10. Imagens após duas horas de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Nota-se que aqueles presentes na região 2 foram bem menos atacados.
- Figura 5.12 – Detalhes dos IMs de Al-Cu-Mg presentes no CP das Figuras 5.9 e 5.10. É possível observar a diferença de comportamento dos IMs, com o tempo de imersão em NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Setas indicam a dissolução de IMs da ordem de 1 µm a 2 µm.
- Figura 5.13 – Imagens obtidas por microscopia ótica de dois CPs da liga AA2024-T3 preparados para análise por AFM no modo contato. Aumento de 500x.
- Figura 5.14 – Imagem da superfície da liga AA2024-T3, obtida por AFM no modo contato, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Imagem (a) bidimensional (2D) e (b) tridimensional (3D)
- Figura 5.15 – Imagem em 2D e 3D de IMs presentes na liga AA2024-T3, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Pelo formato e tamanho o IM principal deve ter composição Al-Cu-Fe-Mn-(Si)
- Figura 5.16 – Imagem em 2D e 3D de um IM presente na liga AA2024-T3. após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.17 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 após 2 horas de imersão em solução NaCl 0,01 mol . L⁻¹, do mesmo quadrante analisado para uma hora de imersão.
- Figura 5.18 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 evidenciando a dissolução de uma partícula intermetálica. Amostra imersa durante 2 horas em NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

- Figura 5.19 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga 2024-T3 onde houve dissolução de um IM, enquanto o IM ao lado permaneceu intacto. Amostra imersa durante 2 horas em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.20 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 após uma hora de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.
- Figura 5.21 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 após 2 horas de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.
- Figura 5.22 – Imagens topográficas obtidas por AFM para a liga AA2024-T3 após imersão em solução de cloreto: (a) pites devido ao ataque corrosivo dos IMs Al-Cu-Mg; (b) Al-Cu-Mn-Fe IMs sobressalentes na matriz e (c) pequenos precipitados que afloram na matriz com o tempo de imersão.
- Figura 5.23 – Micrografias obtidas por MEV de uma mesma região da liga AA2024-T3 (a) Amostra polida; (b) após 4 horas de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹; (c) após 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹.
- Figura 5.24 – Micrografia obtida por MEV de uma outra região da amostra apresentada na Figura 5.23. A amostra ficou imersa durante 8 horas na solução de NaCl 0,001 mol.L⁻¹, e evidencia a corrosão de IMs Al-Cu-Fe-Mn.
- Figura 5.25 – Composição atômica média dos IMs da fase S após 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹. MNCorr representa a composição média das partículas que não sofreram corrosão detectada nas imagens por MEV, Mcorr representa a composição média das partículas corroídas e Mean-Pol a composição média de todas as partículas analisadas antes do início dos testes de corrosão. Entre parêntesis o número de IMs analisados.
- Figura 5.26 – Composição atômica média dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) após 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹. MNCorr representa a composição média das partículas que não sofreram corrosão detectada nas imagens por MEV, Mcorr representa a composição média das partículas corroídas e Mean-Pol a composição média de todas as partículas analisadas antes do início dos testes de corrosão. Entre parêntesis o número de IMs analisados.
- Figura 5.27 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da matriz da liga AA2024-T3. Observa-se pequeno precipitados, alongados na forma de bastonetes (mais escuros).

- Figura 5.28 – Micrografia obtida por TEM da microestrutura da AA 2024-T3: (a) apresentando detalhes dos precipitados em bastonetes e (b) EDS associado.
- Figura 5.29 – Imagem TEM do IM Al-Cu-Fe-Mn apresentado na Figura 5.36(a), região escurecida, e matriz adjacente. Observe a ausência de precipitados sob a forma de bastonetes na matriz.
- Figura 5.30 – Imagem TEM de um IM Al-Cu-Mg (região acinzentada no lado direito da Figura) e sua matriz adjacente. Setas indicam a presença dos precipitados sob a forma de bastonetes na matriz.
- Figura 5.31 – Micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Mg da AA2024-T3.
- Figura 5.32 – Espectros de EDS obtidos no interior do IM apresentado na Figura 5.29: (a) espectro obtido sobre um dos pontos mais escuros presentes na microestrutura do IM; (b) espectro obtido no “bulk” do IM.
- Figura 5.33 – Imagem em alta resolução do IM apresentado na Figura 5.31, as regiões listradas representam sobreposição de planos cristalinos diferentes.
- Figura 5.34 – Esquema dos padrões de Moiré observados em TEM. (a): franjas de Moiré translacionais; b): franjas de Moiré rotacionais e (c): misto de franjas de Moiré; observe a relação entre as franjas formadas e seus parâmetros constituintes, representados pelas linhas dos planos (Willians e Carter, 1996).
- Figura 5.35 – Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina e (c) região amorfa (Padilha e Ambrozio Filho, 1985).
- Figura 5.36 – (a) Imagem em campo escuro do IM apresentado na Figura 5.31. Os pontos mais claros na imagem mostram a presença de outra fase no interior do mesmo; (b) padrão de difração associado ao IM cuja imagem está apresentada na Figura 5.31. A presença de anéis bem definidos indica a existência de outra fase cristalina no interior do IM
- Figura 5.37 – (a) Imagem obtida por TEM de um intermetálico Al-Cu-Fe-Mn; (b) Imagem em campo escuro de uma região específica do IM apresentado em (a); (c), (d), (e), (f) Espectros pontuais de EDS em regiões específicas do IM apresentada em (b).

- Figura 5.38 – (a) Micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Fe-Mn; (b) padrão de difração associado à imagem em (a); (c) micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Fe-Mn dentro de uma região policristalina no interior de um IM Al-Cu-Fe-Mn IM, e (d) padrão de difração associado à imagem em (c).
- Figure 5.39 – Imagens por microscopia interferométrica por mudança de fase (PSIM) de um IM Al-Cu-Mn-Fe-(Si) após diferentes períodos de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹
- Figure 5.40 – Imagens obtidas por microscopia interferométrica por mudança de fase (PSIM) de um IM Al-Cu-Mg após diferentes períodos de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹
- Figura 5.41 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) para a liga de Al 2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹. Dois platôs de OCP foram observados.
- Figura 5.42– Curvas de polarização anódicas e catódicas, obtidas após diferentes períodos de imersão, para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹. Cada uma das curvas foi obtida a partir de ensaios independentes partindo do OCP.
- Figura 5.43 – Curvas de polarização anódica para a liga AA 2024-T3, obtidas após 72 horas e 120 horas de imersão em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.
- Figura 5.44 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) para a liga AA 2024-T3 em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. A título de comparação também é apresentada a variação do OCP para a solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹ (platô mais baixo de potencial). Duas curvas para a solução NaCl 0,01 mol . L⁻¹ são apresentadas, as quais se mostram sobrepostas.
- Figura 5.45 – Curvas de polarização anódica e catódica obtidas após diferentes períodos de imersão para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹. Cada uma das curvas foi obtida a partir de ensaios independentes partindo do OCP.
- Figura 5.46 – Curvas de polarização anódica e catódica para a liga AA 2024-T3 em soluções de NaCl 0,001 mol . L⁻¹ e 0,01 mol . L⁻¹: (a) 30 minutos de imersão; (b) 12 horas de imersão.

- Figura 5.47 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potencioestática anódica por um período de 2 minutos em NaCl 0,01 mol .L⁻¹. (a), (b) e (c): Al-Cu-Mg (fase S) e (d) Al-Cu-Mn-Fe.
- Figura 5.48 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na liga AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em NaCl 0,01 mol .L⁻¹. (a) vista geral, (b) e (d): Al-Cu-Mg (fase S) e (c) Al-Cu-Fe-Mn (IM central) e fase S.
- Figura 5.49 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na liga AA2024-T3, após polarização potencioestática anódica por um período de 2 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol .L⁻¹. Todos os IMs apresentados são de Al-Cu-Mg (fase S).
- Figura 5.50 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol .L⁻¹. Todos os IMs apresentados são de Al-Cu-Mg (fase S).
- Figura 5.51 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol .L⁻¹. As imagens são de elétrons secundários para regiões gerais da amostra.
- Figura 5.52 – (a) Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 em solução NaCl 0,001 mol .L⁻¹; (b) representação da parte imaginária da impedância do diagrama apresentado em (a) em função da frequência, evidenciando três constantes de tempo; (c) diagramas de Nyquist para AA2024-T3 em solução NaCl 0,001 mol .L⁻¹; (d) Diagramas de Bode correspondentes aos dados apresentados em (c), após retirada da contribuição do eletrólito.
- Figure 5.53 – (a) Circuito equivalente utilizado para interpretar os dados de EIS para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol .L⁻¹ e seu modelo físico associado; (b) micrografia obtida por MEV, representativa da superfície da liga; (c) exemplo de resultado de ajuste para um diagrama de EIE selecionado (48,5 h).
- Figura 5.54 – Alternativa de circuito equivalente utilizado para interpretar os dados de EIS para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol .L⁻¹ e seu modelo físico associado.

- Figura 5.55 – Diagramas de impedância para a liga AA 2024-T3 em solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹. Na legenda dos diagramas se encontra indicado o tempo de imersão da amostra no eletrólito teste antes da realização do ensaio. Dados tratados na região AF de modo a eliminar a contribuição do eletrólito sobre a componente real da impedância.
- Figura 5.56 – Diagramas de Nyquist para a liga AA 2024-T3 após imersão em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹ e 0,01 mol .L⁻¹ durante 11 horas.
- Figura 5.57 – Variação do potencial de circuito aberto para o Al puro em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.
- Figura 5.58 – Curvas de polarização anódica para o Al puro (99,99%) após 4 e 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.
- Figura 5.59 – Diagramas de impedância para o Al puro em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹. Os diagramas foram tratados de modo a eliminar a influência da resistência do eletrólito sobre a componente real da impedância.
- Figura 5.60 – Curvas de polarização catódica para o Al puro em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹ após diferentes tempos de imersão.
- Figura 5.61 – “Branco”: mapas de SVET obtidos sobre a resina epóxi polida tendo como eletrólito NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.62 – Imagem e mapa do par galvânico AA2024-T3/Al 99%, obtidos por SVET, após 20 minutos de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹. (a) as setas na foto indicam as correntes anódicas (vermelhas) e catódicas (azuis); (b) os pontos vermelhos no mapa indicam onde as leituras de corrente foram realizadas e (c) mostra a evolução dos valores de corrente com o tempo para a linha indicada em (b).
- Figura 5.63 – Mapas de corrente, obtidos por SVET, e respectivos mapas de setas sobrepostos às imagens do eletrodo de trabalho no momento do início da obtenção dos mapas, após 4 horas e 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.64 – Mapas de SVET e respectivas imagens obtidas para o par AA2024-T3/Al 99%, desacoplado galvanicamente, em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.65 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente.

- Figura 5.66 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado galvanicamente.
- Figura 5.67 – Linhas selecionadas (11, 12 e 13) ao redor de pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado e desacoplado galvanicamente em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.68 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas: (a) 11, (b) 12 e (c) 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024 T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.69 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas: (a) 11, (b) 12 e (c) 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado galvanicamente em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.70 – Mapas obtidos por SVET e imagens correspondentes aos mapas para a liga AA2024-T3 acoplada galvanicamente a Al 99%, em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.71 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente, em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.72 – Acompanhamento das correntes com o tempo de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹, para uma linha dos mapas das Figuras 11 e 12. (a) identificação da linha avaliada; (b) acompanhamento para o par acoplado galvanicamente e (c) acompanhamento para o par desacoplado galvanicamente.
- Figura 5.73 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o AA2024 T3 em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.74 – Indicação das linhas selecionadas nos mapas de SVET da AA2024-T3 que tiveram as correntes acompanhadas com o tempo de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.75 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas 11, 12 e 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

- Figura 5.76 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas 17, 18 e 19, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.
- Figura 5.77 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após lixa #1200 antes da platinização (fotos da esquerda) e após a platinização (fotos da direita), utilizando uma fonte regulável de corrente contínua.
- Figura 5.78 – Potencial de circuito aberto da liga AA2024-T3 em função do tempo de imersão em NaCl 0,01 mol . L⁻¹ durante os 10 minutos que antecederam as medidas por LEIS.
- Figura 5.79 – Diagramas obtidos com os bi-eletrodos B2 a B6: (a) Nyquist com detalhe da região de baixa frequência (b) Bode módulo de Z vs logaritmo da frequência e Bode ângulo de fase vs. logaritmo da frequência.
- Figura 5.80 – Diagramas obtidos com os bi-eletrodos B1 e B6: (a) Nyquist e (b) Bode módulo de Z vs. logaritmo da frequência e Bode ângulo de fase vs. logaritmo da frequência.
- Figura 5.81 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após a platinização utilizando uma bateria alcalina AA.
- Figura 5.82 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após lixa #1200 antes da platinização (fotos da esquerda) e após a platinização (fotos da direita) aplicando uma corrente catódica.
- Figura 5.83 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados após vários processos de platinização. Setas indicam o “espalhamento” do depósito de platina e a infiltração nas bordas.
- Figura 5.84 – Diagrama de Nyquist obtido com o sistema de medição de impedância localizada, mediante o posicionamento do bi-eletrodo sobre uma fita isolante aplicada sobre a superfície da liga de alumínio 2024-T3. A resposta obtida é representada pela linha vermelha na base do eixo real da impedância. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.85 – Verificação do efeito do aumento na amplificação do sinal do potencial sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletrodo. Para todos os diagramas a amplificação do sinal de corrente foi de 20 X. O sinal do potencial foi amplificado pelas quantidades indicadas na legenda da Figura. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

- Figura 5.86 – Verificação do efeito do aumento na amplificação no sinal de corrente sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletrodo. Para todos os diagramas a amplificação do sinal de corrente foi de 20 X. O sinal do potencial foi amplificado pelas quantidades indicadas na legenda da Figura. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹
- Figura 5.87 – Diagramas de impedância locais obtidos posicionando o bi-eletrodo em diferentes regiões da superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.88 – Diagramas de impedância locais obtidos posicionando o bi-eletrodo em diferentes regiões da superfície de um eletrodo de alumínio puro. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.89 – Diagramas de impedância locais em função do tempo de imersão. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo em posição fixa relativamente à superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.
- Figura 5.90 – Diagramas de impedância locais obtidos com diferentes amplitudes de perturbação antes e após introdução de um defeito na superfície da amostra: (a) 60 mV, (b) 70 mV (c) 80 mV. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo em posição fixa relativamente à superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹
- Figura 5.91 – Diagramas de impedância globais para a liga de alumínio 2024-T3 antes e após a introdução de um defeito sobre a superfície da liga. Diagramas obtidos com a amostra representada na Figura 3.7. Solução de NaCl 0,1 M.
- Figura 5.92 – Detalhe da região AF dos diagramas de impedância locais apresentados na Figura 5.91, apenas diagramas obtidos antes da introdução do defeito. Solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹
- Figura 5.93 – Comparação das respostas de impedância global (a) e local (b) em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ para a liga de alumínio 2024-T3. Diagramas obtidos para um mesmo eletrodo de trabalho e truncados em um mesmo valor de frequência.
- Figura 5.94 – Diagramas de impedância obtidos no modo global (a) e local (b) sobre a superfície de eletrodo de platina pura em solução de ferri-ferro cianeto de potássio 10 mM em KCl 1 M. Os detalhes indicam o comportamento da região AF.

- Figura 5.95 – Verificação do efeito do aumento na amplificação do sinal do potencial sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletrodo posicionado sobre o eletrodo de platina em solução de ferri-ferro cianeto de potássio 10 mM em KCl 1 M. A amplificação do sinal de corrente foi fixada em 100 X e a amplificação de potencial está indicada na legenda da Figura. O detalhe indica o comportamento da região AF.
- Figura 5.96 – Diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida com camada de BTSE. Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.
- Figura 5.97 – Comparação entre diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 sem (*bare*) e com proteção com camada de BTSE. Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.
- Figura 5.98 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases de Bode (b) global e local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo.
- Figura 5.99 – Comparação entre as respostas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE antes e após a introdução de um defeito (risco) no revestimento. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio.
- Figura 5.100 – Diagramas de impedância localizada obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a região defeituosa do revestimento de BTSE aplicado sobre a liga de alumínio 2024-T3. Abaixo de aproximadamente 1 Hz a parte real da impedância tende para valores negativos. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.

- Figura 5.101 – Comparação entre as respostas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE modificada pela adição de íons Ce(IV) antes e após a introdução de um defeito (risco) no revestimento. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio.
- Figura 5.102 – Comparação entre diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 sem proteção (*bare*), protegida com camada de BTSE e protegida com camada de BTSE modificado com Ce(IV). Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.
- Figura 5.103 – Diagramas de Nyquist obtidos por impedância local (a) e global (b) para a liga de alumínio 2024-T3 protegida com camada de BTSE modificado com Ce(IV). Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹M.

1 INTRODUÇÃO

A liga AA2024-T3, devido à sua elevada relação resistência/peso, é utilizada em estruturas de aeronaves, rebites, rodas de caminhões e em diversas aplicações estruturais (Handbook; Buchheit et al., 1997). Este material possui uma microestrutura complexa devido aos elementos de liga e a presença de impurezas (Buchheit et al., 1997).

O Cr, Mn e Cu são geralmente adicionados para controlar a estrutura de grão, soldabilidade e resistência à corrosão (Barbucci et al., 1998), e especificamente o Cu é adicionado para aumentar a resistência mecânica que é atingida pela precipitação de pequenas partículas dispersas e coerentes com a matriz (Buchheit et al., 1997; Barbucci et al., 1998; Campestri, 2002; Blanc et al., 1997; Guillaumin e Mankowski, 1998). Está documentado que, quando em solução sólida, o Cu aumenta a resistência à corrosão localizada da matriz de Al (Suter e Alkire, 2001). No entanto, associado a outros elementos, precipita como intermetálicos (IMs) maiores, com atividade eletroquímica diferente da matriz, levando ao fenômeno de corrosão localizada (Buchheit et al., 1997; Blanc et al., 1997; Guillaumin e Mankowski, 1998; Suter e Alkire, 2001; Chen et al., 1996; Liao et al., 1998; Szklarska-Smialowska, 1999). Além disso, em suas vizinhanças, a camada passiva pode estar enfraquecida e podem se formar zonas empobrecidas em Cu causando o ataque localizado da matriz (Guillaumin e Mankowski, 1998). Ainda que seja geralmente aceito que o início da corrosão das ligas de Al de alta resistência está associado à presença destes IMs (Chen et al., 1996; Schmutz e Frankel, 1998a), as etapas iniciais do mecanismo de corrosão ainda não estão bem estabelecidas, principalmente com relação aos IMs menores, à dissolução heterogênea (Buchheit, 1995; Schmutz e Frankel, 1998b; Zhu e Ooij, 2003) e ao fato de sua reatividade depender do eletrólito (Blanc et al., 1997; Buchheit, 1995; Schmutz e Frankel, 1998b; Ilvebare et al., 2004). Na AA2024-T3, é geralmente aceito que os IMs Al-Cu-Mg (fase S), inicialmente anódicos, tornam-se catódicos em relação à matriz devido à dissolução seletiva de seus constituintes menos nobres, especificamente, Al e Mg, enriquecendo em Cu, o que provoca a corrosão da matriz adjacente (Buchheit et al., 1997; Guillaumin e Mankowski, 1998; Ilvebare et al., 2004; Blanc et al., 2003).

No entanto, alguns autores reportam a dissolução catódica da matriz ao redor destes IMs devido ao aumento do pH (Zhu e Ooi., 2003), enquanto outros afirmam que estes IMs não são anódicos em relação à matriz (Obispo et al.; 2000). Os IMs de Al-Cu-Mn-Fe, têm sido considerados mais nobres que a matriz (Schmutz e Frankel, 1998a; 1998b; Ilvebare et al., 2004; Obispo et al.; 2000; Leblanc e Frankel, 2002; Alodan e Smyrl, 1997) e, conseqüentemente, devem sustentar as reações catódicas. Muitos autores descrevem a dissolução da matriz ao redor desses IMs (Chen et al., 1996; Schmutz e Frankel, 1998a; Buchheit et al., 2001; Leard et al., 2002; Guillaumin et al., 2001), a deposição de Cu sobre eles (Chen et al., 1996; Campestrini et al., 2004), e reforçam sua atividade galvânica. Contudo, é também reportado que esses IMs possuem composição heterogênea (Buchheit et al., 1997; Alodan e Smyrl, 1997; Leard et al., 2002; Guillaumin et al., 2001; Andreatta et al., 2004), o que resulta em dissolução heterogênea (Schmutz e Frankel, 1998a; Blanc et al., 2003; Leblanc e Frankel, 2002), que pode ocorrer na forma de corrosão por pite (Schmutz e Frankel, 1998a). Há autores que descrevem que a matriz de alumínio não corrói na vizinhança destes IMs (Guillaumin e Mankowski, 1998; Buchheit et al., 2001) e outros citam que estes IMs são menos reativos que os demais encontrados na microestrutura da liga AA2024-T3 (Schneider et al., 2004).

Um grande número de técnicas de alta resolução vem sendo empregado para investigar as etapas iniciais da corrosão associada às características microestruturais das ligas de Al de alta resistência visando alcançar mais informações no estudo dos fenômenos de corrosão localizada associada à presença de IMs grosseiros na microestrutura destas ligas (Schmutz e Frankel, 1998a; 1998b; Campestrini et al., 2004; Guillaumin et al., 2001; Andreatta et al., 2003; Andreatta et al., 2004).

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) tem sido empregada para investigar IMs presentes na microestrutura da AA2024-T3 (Wang e Starink, 2007; Gao et al., 1998; Wei et al., 1998). Wang e Starink (2007) identificaram dois tipos diferentes de IMs fase S. Gao et al. (1998) utilizaram TEM e microanálise para investigar a estrutura cristalina dos principais IMs e reportaram a existência de elementos menores na composição da fase S. Eles sugerem que partículas de Al-Cu-Fe-Mn-(Si) podem ser uma forma modificada de Al_8Fe_2Si ou $Al_{10}Mn_3Si$, cuja estrutura cristalina foi alterada pela incorporação de outros elementos. Além disso, para estas últimas partículas, os autores citam que, devido a sua composição variada, diferentes estruturas cristalinas podem ser esperadas. Em seu estudo, Wei et al. (1998) mostraram, por meio de imagens de alta resolução, a dissolução da matriz ao redor dos IMs.

No contexto do aumento da resolução espacial para estudo da corrosão dos IMs na microestrutura da AA2024-T3, técnicas eletroquímicas tradicionais, principalmente curvas de polarização, têm contribuído por meio do uso de microcélulas (Suter e Alkire, 2001; Leblanc e Frankel, 2002; Buchheit et al., 2001; Leard et La., 2002; Birbilis e Buchheit, 2005). Os principais resultados mostraram que IMs com a mesma composição nominal apresentam uma grande dispersão de potencial de pite (Suter e Alkire, 2001; Buchheit et al., 2001; Leard et La., 2002), e estes IMs, dependendo da sua natureza, sustentam diferentes taxas de reação catódica e anódica (Buchheit et al., 2001). Também evidenciaram que regiões livres de IMs apresentam potenciais de pite maior do que o da liga (Suter e Alkire, 2001). No entanto, para considerar esta situação, deve-se considerar as mudanças composicionais no eletrólito durante os experimentos, que podem afetar as taxas de corrosão. Além disso, a maior parte dos trabalhos revisados que investigou o comportamento de corrosão da liga AA2024-T3 foram realizados em soluções com concentração de cloreto relativamente altas. A alta condutividade do eletrólito pode levar ao aumento da interação entre os próprios IMs e entre os IMs e a matriz.

Nos últimos anos, técnicas eletroquímicas localizadas, vêm sendo desenvolvidas e empregadas para estudo do início dos processos de corrosão de diversos materiais inclusive da liga AA2024-T3. Tais técnicas, quando utilizadas juntamente com a microscopia de eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e TEM, mostram-se bastante promissoras. Dentre estas técnicas encontra-se a Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET).

A SVET é uma técnica eletroquímica localizada cujo emprego para estudo da AA2024-T3 está reportado na literatura por alguns autores (Aldykewicz et al., 1995; Battocchi et al., 2004; Simões et al., 2007a). Aldykewicz et al. (1995) estudaram o efeito do cério como inibidor de corrosão da liga em solução de cloreto; Battocchi et al. (2004) avaliaram, utilizando a SVET, o efeito do par galvânico Al-Cu com o tempo de imersão em solução 0,35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% NaCl e Simões et al. (2007a) avaliaram a proteção catódica conferida à liga por uma tinta rica em Mg. No entanto, o estudo das etapas iniciais da liga, sem o uso de inibidores e sem revestimento, ainda é escasso.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) tem sido usada para investigar os fenômenos de corrosão das ligas de alumínio (Shih e Mansfeld, 1989; Conde e Damborenea, 1997). A EIS tem mostrado um processo controlado por difusão no domínio das frequências intermediárias a baixas, frequentemente modelado usando um elemento de Warburg que caracteriza corrosão por pite. No entanto, a escala de tempo

reportada para ocorrência desse fenômeno, longos tempos de imersão em eletrólitos agressivos (Shih e Mansfeld, 1989; Conde e Damborenea, 1997; Ornek et al., 2001), é inconsistente com a rápida dissolução dos IMs. Schmutz e Frankel (1998a) citam que IMs fase S começam a dissolver após 4,3 minutos de imersão da liga AA2024-T3 em NaCl 0,01 M, após *scratching* por AFM (Schmutz e Frankel 1998a). Por outro lado, Conde e Damborenea (1997) reportam que após 6 horas de imersão da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 1M + 10 mL de H₂O₂ 30%, o diagrama de impedância é característico de um processo controlado puramente por ativação, típico de corrosão generalizada, e a mudança para controle por difusão na baixa frequência ocorre após longos períodos de imersão. Dentre os estudos citados (Shih e Mansfeld, 1989; Conde e Damborenea, 1997; Ornek et al., 2001), Ornek et al. (2001) apresentaram dados somente para tempos de imersão superiores a 24 horas. Assim, é provável que o processo detectado por aqueles autores (Shih e Mansfeld, 1989; Conde e Damborenea, 1997) seja de difusão no interior de pites grandes, e não esteja relacionado à dissolução do IM, indicando que, naquelas condições, a EIS não detectou a corrosão do IM.

A espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS) tem se estabelecido nos últimos anos como uma nova ferramenta para a investigação da corrosão localizada. A técnica se baseia na obtenção da impedância associada a um sítio específico da interface, a qual é calculada como uma relação entre a corrente local (determinada pela queda ôhmica entre dois micro-sensores separados por uma pequena distância e colocados próximos à superfície da amostra) e o potencial do eletrodo de trabalho determinado em relação a um eletrodo de referência no interior da solução. Desta maneira, a medida utiliza um sistema de cinco eletrodos, sendo os três convencionais, utilizados nas medidas clássicas de EIS, e os dois micro-sensores responsáveis pela determinação da corrente local. Assim, a técnica permite o acompanhamento dos fenômenos interfaciais, observando a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de contato com o meio agressivo

Annergren et al. (1997, 1999) utilizaram a LEIS para investigar a iniciação da corrosão por pites em uma liga Fe-Cr, e documentaram que a LEIS foi muito mais sensível para detectar a iniciação da corrosão localizada que a EIS tradicional. Os diagramas de LEIS também foram bastante sensíveis à variação da resistividade do eletrólito no interior dos pites. Os trabalhos de Annergren et al. (1997, 1999) mostram que a LEIS pode ser útil para a investigação dos estágios iniciais da corrosão por pites, para os quais a EIS tradicional não consegue diferenciar a resposta do interior dos mesmos daquela obtida para a liga passiva, bem como para o estudo da progressão dos pites.

Embora seja consensual que a corrosão localizada associada aos IMs é o principal ponto de início para diversos outros tipos de corrosão aos quais estão sujeitas as ligas de Al de alta resistência (Blanc et al., 1997; Blanc et al., 2003), o papel dos mesmos na iniciação do processo ainda não se encontra bem estabelecido, o que se deve principalmente às suas dimensões reduzidas, à complexidade tanto microestrutural como de composição, e ao fato de que suas reatividades dependem do meio (Blanc et al., 1997; Buchheit, 1995). Outros pontos que restam a serem esclarecidos de modo mais preciso são os mecanismos eletroquímicos aos quais estão submetidos os próprios IMs durante o processo corrosivo (Buchheit et al., 2001). Nos últimos anos, com o aperfeiçoamento e desenvolvimento de várias técnicas com elevado poder de resolução de imagem, como a microscopia de força atômica, associada ou não a Scanning Kelvin Probe (Campestrini et al., 2004; Schmutz e Frankel, 1998a; 1998b), a microscopia de transmissão (Blanc et al., 2003; Obispo et al., 2000), o emprego de eletrodos com reduzidas áreas superficiais (Suter e Alkire, 2001; Buchheit et al., 2001; Leard et al., 2002), e a melhoria do poder de resolução e análise dos microscópios eletrônicos de varredura, um grande avanço foi alcançado no esclarecimento das etapas iniciais da corrosão localizada da AA2024-T3 e suas relações com os IMs. Porém, como apresentado na revisão de literatura, muitos pontos ainda necessitam ser esclarecidos, principalmente devido à heterogeneidade dos IMs em uma mesma amostra. Esta heterogeneidade pode ser intrínseca, composição variável em um mesmo precipitado, ou extrínseca, IMs com a mesma composição e comportamentos eletroquímicos diferentes. Dentre estes pontos pode-se destacar:

- (a) efeito da composição dos intermetálicos em seu comportamento heterogêneo de corrosão;
- (b) dissolução seletiva dos IMs Al-Cu-Fe-Mn, e ação destes IMs na corrosão da matriz;
- (c) deposição de produtos de corrosão sobre os IMs durante o processo de corrosão;
- (d) tipo de corrosão ao qual estão submetidos os intermetálicos Al-Cu-Mg (fase S) e mudança de seu comportamento de anódico para catódico.

Para esclarecer os pontos acima citados é fundamental a utilização de técnicas localizadas que permitam obter resultados com alta resolução temporal e espacial.

Apesar de ser uma técnica relativamente recente, a SVET vem sendo muito utilizada para o estudo da corrosão (Isaacs, 1987; 1988; Isaacs et al., 1991; Powel et al., 1999; Isaacs et al., 1996); inclusive para a liga AA2024-T3, como citado anteriormente (Aldykewicz et al., 1995; He et al., 2000a; 2000b; Simões et al., 2007; Battocchi et al., 2004). O uso da SVET permite avaliar a corrosão da liga 2024-T3 logo nos primeiros minutos de contato com o eletrólito, por meio dos mapas de corrente. A possibilidade de detecção e visualização nestes mapas, com registros de corrente da ordem de nanoampéres, possibilita o estudo dos processos de corrosão em suas etapas iniciais.

Quanto à LEIS, o uso desta técnica permite acompanhar a evolução dos processos interfaciais em função do tempo de contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito teste.

O grande destaque desta tese é a apresentação de uma detalhada caracterização microestrutural realizada utilizando MEV, TEM, AFM e EDS e a associação dos resultados às técnicas eletroquímicas convencionais que se mostraram bastante úteis com respostas representativas das observações microestruturais. Os resultados mostram ainda que, o uso de baixa concentração de cloreto de sódio (1mM) constitui-se como um grande diferencial pois, tendo em vista a grande atividade da AA2024-T3, principalmente atribuída aos IMs presentes, a baixa agressividade do eletrólito permitiu estudá-los minimizando o ataque da matriz. Além do uso de técnicas de microscopia e técnicas eletroquímicas convencionais, a viabilidade do uso da SVET para estudo da AA2024-T3 foi avaliada indicando as vantagens e desvantagens desta aplicação e um aparato experimental para medidas de LEIS foi montado e validado, possibilitando seu uso futuro para estudo da liga AA2024-T3 e outros materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o início dos processos de corrosão dos IMs presentes na AA2024-T3 por meio de técnicas eletroquímicas associadas à técnicas de microscopia.

2.2 Objetivos específicos

Para desenvolvimento desta tese foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- 1) Caracterizar detalhadamente a microestrutura da liga AA2024-T3 por TEM, MEV/EDS e AFM, visando correlacionar a microestrutura dos intermetálicos com o complexo comportamento de corrosão exibido pelos mesmos quando em contato com meios corrosivos.
- 2) Investigar o efeito das fases intermetálicas presentes na liga AA2024-T3 nos processos de iniciação e continuação da corrosão pela observação da liga por MEV/EDS, antes e após imersão em solução de cloreto de sódio, visando identificar os mecanismos de corrosão aos quais as mesmas estão submetidas.
- 3) Avaliar o comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3 em solução de cloreto de sódio por técnicas eletroquímicas convencionais, ou seja, potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, correlacionando os resultados obtidos com as mesmas com a corrosão associada aos IMs.
- 4) Avaliar as potencialidades do emprego da Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET) para o estudo das etapas iniciais da corrosão da liga AA2024-T3, em solução de cloreto de sódio.
- 5) Montar e validar um aparato experimental para obtenção de medidas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS) para avaliar a corrosão da liga AA2024-T3.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Microestrutura da liga AA2024-T3

As ligas de Al da série 2000, particularmente a AA2024-T3, são amplamente utilizadas na indústria aeronáutica devido à elevada resistência mecânica e, também, à alta relação resistência/peso específica que apresentam quando comparadas a outras ligas leves. Este material possui uma composição complexa devido à adição de diversos elementos de liga e à presença de impurezas (Buchheit et al., 1997). Uma das finalidades principais da adição de elementos de liga ao Al, principalmente o Cu, é o aumento da resistência mecânica, que se deve à formação de pequenos precipitados finamente dispersos e coerentes com a matriz, por processo de envelhecimento controlado (Buchheit et al., 1997; Barbucci et al., 2000; Campestrini, 2002; Blanc et al., 1997; Guillaumin e Mankowski, 1998), porém este elemento também precipita sob a forma de intermetálicos maiores que possuem papel determinante na resistência à corrosão do material.

Em função da adição dos diversos elementos de liga, a liga AA2024-T3 possui microestrutura bastante complexa, apresentando um grande número de intermetálicos, que, de acordo com Chen et al., (1996) podem atingir uma densidade média de 323.000 partículas por cm^2 . Em um dos trabalhos pioneiros na investigação da microestrutura da liga AA2024-T3, Buchheit et al., (1997) utilizando, EDS, WDS (microsonda eletrônica), difração de raios X (DRX), e considerações termodinâmicas, identificaram quatro tipos diferentes de (IMs) com diâmetros superiores a 0,2 μm . Todavia, mesmo utilizando equipamentos com elevado poder de resolução, não foi possível identificar 16,9% das partículas presentes no material investigado. Em trabalho posterior, o mesmo grupo de autores, provavelmente utilizando amostra de outra origem ou lote, verificou a existência de IMs com estequiometrias diversas das anteriormente propostas (Buchheit et al., 2001; Buchheit et al., 1997). A identificação correta da estequiometria dos IMs é complicada devido ao efeito de massa, que ocorre quando as partículas analisadas possuem

dimensões menores que o volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Nestes casos, ocorre a excitação de raios X característicos da matriz, tornando particularmente problemática a identificação de IMs com pequenas dimensões (Buchheit et al., 1997). Considerando que, segundo Buchheit et al.(1997), o volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra era de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$, para as condições experimentais utilizadas no estudo (utilizaram um microscópio eletrônico dotado de *Field Emission Gun* – FEG), a correta identificação de precipitados com dimensões inferiores a $0,7 \mu\text{m}$ é prejudicada pela interferência da matriz.

Outro fator que deve ter um papel fundamental na composição e distribuição dos IMs na liga é a origem das amostras. Além das diferenças de composição previamente relatadas nos trabalhos de Buchheit et al.(1997); (2001), Obispo et al. (2000), identificaram 5 tipos principais de IMs em suas amostras, vários deles contendo Si, elemento que não se encontrava presente nas amostras de Buchheit et al. (1997). A origem das amostras também influencia no tamanho dos intermetálicos. Nos trabalhos revisados, os tamanhos médios destas partículas variam de $5 \mu\text{m}$ (Buchheit et al., 1997; Liao et al., 1998) até $20 \mu\text{m}$ (Schmutz e Frankel., 1998a) podendo atingir até $30 \mu\text{m}$ (Guillaumin e Mankowski., 1998)

Trabalhos apresentados na literatura mostram que heterogeneidades também estão presentes na composição dos próprios intermetálicos da liga AA2024-T3. Wang e Starink (2007) combinando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) identificaram dois tipos diferentes de fase S (Al-Cu-Mg), cujas formações eram dependentes do histórico térmico e mecânico da liga. Em estudo mais detalhado, Gao et al. (1998), usando TEM em associação com microanálise para a investigação da estrutura cristalina dos principais tipos de intermetálicos presentes neste material, relataram a existência de elementos secundários na composição de partículas da fase S, e sugeriram que os intermetálicos Al-Cu-Fe-Mn-(Si) poderiam ser uma forma modificada de $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ou $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3\text{Si}$, cuja estrutura cristalina tenha sido alterada pela incorporação dos demais elementos. Além do mais, para estas últimas partículas, os autores propuseram que, devido à sua composição variável, diferentes tipos de estruturas cristalinas deveriam estar presentes (Gao et al.,1998). Entretanto, apesar das discrepâncias relatadas nos parágrafos anteriores, na maioria dos trabalhos revisados os IMs encontrados na microestrutura da liga AA2024-T3 podem ser divididos em três grandes grupos (Campestrini, 2002):

- ✓ Al-Cu (fase θ) – com estequiometria Al_2Cu ;
- ✓ Al-Cu-Mn-Fe-(Si);
- ✓ Al-Cu-Mg (fase S - Al_2CuMg) (Buchheit et al., 1997)

Segundo alguns autores, os IMs Al_2Cu (fase θ) raramente são encontrados na microestrutura das ligas 2024 (Buchheit et al., 1997; Campestrini, 2002). De acordo com Buchheit et al. (1997) a razão para a pouca incidência destes IMs deve-se à proporção entre Cu e Mg tipicamente encontrada na liga 2024-T3, entre 4:1 e 1,5:1. Os mesmos autores (Buchheit et al., 1997) citam que a formação de IMs de Al_2CuMg é favorecida quando a relação Cu e Mg é superior a 2 e Mg e Si superior a 1,7 e que ambas as relações são atendidas na composição da AA2024-T3.

Buchheit et al. (1997) apontam que a fase S é o tipo de IM predominante na liga AA2024-T3, ocupando uma fração superficial de aproximadamente 2,7%, correspondente a 61,3% das partículas com mais de 0,2 μm de diâmetro, porém Shao et al. (2003) indicam uma razão fase S/Al-Cu-Mn-Fe de 2 para 1, o que pode ser explicado pela diferença na origem das amostras. Por outro lado, Blanc et al. (1997, 2003) reportam a predominância de PTCs Al-Cu-Fe-Mn em suas amostras, da mesma maneira que Obispo et al. (2000) mencionam que, para a liga por eles investigada, a fase S é responsável por apenas 18% dos IMs, as demais PTCs sendo constituídas por Al-Cu-(Fe,Mn,Si).

De acordo com Buchheit et al. (2001), as PTCs da fase S possuem diâmetro médio entre 0,1 μm e 5 μm , e são formadas durante o processo de solidificação, não sendo dissolvidas posteriormente nos procedimentos de tratamento térmico. Estas, portanto, não devem ser confundidas com as PTCs dispersóides com composições semelhantes e que são formadas durante o processo de envelhecimento natural ou artificial.

A forma dos IMs Al-Fe-Mn-Cu é irregular, sendo geralmente maiores que os IMs Al-Cu-Mg, que, por sua vez, apresentam formato arredondado (Blanc et al., 1997, Guillaumin e Mankowski 1998, Schmutz e Frankel 1998a, Campestrini et al., 2004). Os IMs Al-Fe-Mn-Cu também possuem composição bastante complexa; Buchheit et al. (1997), baseado em análises por EDS e em resultados publicados na literatura atribuíram aos mesmos a estequiometria $\text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn})$, com a razão de 6 para 1 correspondendo a percentagem de Al para a soma da percentagem dos demais componentes que, por sua vez possuíam razões de 2 Cu para 1 Mn e 1 Fe. De acordo com Campestrini et al. (2004) estes IMs podem ou não possuir Si em sua composição e, em alguns deles, podem estar ausentes

o Fe ou o Mn (Buchheit et al., 1997; Obispo et al., 2000; Buchheit et al., 2001; Leard et al., 2002). Estas diferenças de composição, certamente, estão na raiz do comportamento eletroquímico complexo exibido pelos mesmos quando expostos a meios corrosivos. Por exemplo, de acordo com Obispo et al. (2000), a presença de Si nos IMs Al-Cu-Fe-Mn pode torná-los anódicos em relação à matriz, devido ao baixo potencial deste elemento, bem inferior ao do Mn.

3.2 Corrosão da liga AA2024-T3 promovida pelos intermetálicos

Como destacado no item anterior, a liga de alumínio 2024-T3 apresenta uma microestrutura bastante complexa com a presença de diferentes tipos de intermetálicos, os quais também são heterogêneos entre si. Em consequência de suas composições, as atividades eletroquímicas exibidas pelos mesmos são diferentes da matriz, o que dá origem a células galvânicas de ação local, provocando grande suscetibilidade à corrosão localizada (Liao et al., 1998, Szklarska-Smialowska, 1999). Como agravante ao processo galvânico, nas proximidades dos intermetálicos a película passiva sobre a matriz é tida como mais frágil, podendo haver também a formação de zonas empobrecidas em Cu na matriz (Guillaumin e Mankowski, 1998) diminuindo ainda mais a resistência à corrosão destas regiões particulares. Tais fatores tornam estes sítios ideais para o início da corrosão por pite, principalmente em meios contendo cloretos. Na Tabela 3.1 está apresentada uma compilação de potenciais exibidos pelas diferentes fases presentes na liga de alumínio 2024, feita por Buchheit (1995). Apesar de, provavelmente, estes valores terem sido obtidos a partir de amostras de intermetálicos simulados (*bulk phase intermetallics*) a análise da mesma permite verificar uma grande variabilidade nos potenciais de acordo com o eletrólito e composição dos intermetálicos, sendo alguns deles mais nobres e outros menos nobres que a matriz.

De acordo com o reportado na literatura, a intensidade do ataque localizado e sua gravidade dependem da forma como os IMs estão distribuídos na matriz, ocorrendo formação de pites rasos, quando os mesmos se encontram isolados, ou pites profundos, quando ocorre agrupamento de partículas (Blanc et al., 2003). Os dois tipos de distribuição são encontrados na liga AA2024-T3 (Liao et al., 1998, Obispo et al., 2000).

Tabela 3.1 – Potenciais de corrosão para compostos intermetálicos comuns em ligas de alumínio. (Buchheit, 1995)

Fase	Estequiometria	Potencial de corrosão (V_{ECS})	Meio	Aeração/ outros dados
θ	Al_2Cu	-0,44	NaCl 53 g/L + H_2O_2 3 g/L	natural
θ	Al_2Cu	-0,76	1,0 M NaCl	“Borbulhando” N_2 /PA, PC, EADR
θ	Al_2Cu	-0,45 a -1,1	Soluções de sulfato vs. pH	“Borbulhando” N_2 /PA, PC, EADR
θ	Al_2Cu	-0,64	1,0 M NaCl	“Borbulhando” N_2 /PA, PC
θ	Al_2Cu	-0,70	0,5 M NaCl	natural
θ	Al_2Cu	-0,64	NaCl 53 g/L + H_2O_2 3 g/L	natural
θ	Al_2Cu	-0,68	0,2 M NaCl	Condições do meio não reportadas/ PA, PC
θ^b	Al_2Cu	-0,621	3% NaCl	Condições do meio não reportadas
θ	Al_2Cu	-0,59	1,0 M NaCl	“Borbulhando” N_2 /PA, PC
θ	Al_2Cu	-0,13 a – 1,23	solução tamponada livre de cloreto	“Borbulhando” Ar /PA, PC
θ^a	Al_2Cu	0,04 a 0,02	HF diluído	Natural/PC
θ	Al_2Cu	-0,38	HF diluído	“Borbulhando” CO_2 /PC
S	Al_2CuMg	-0,89	1,0 M NaCl	Natural/PA
S	Al_2CuMg	-0,92	0,5 M NaCl	“Borbulhando” N_2
S	Al_2CuMg	-0,91	NaCl 53 g/L + H_2O_2 3 g/L	natural
-	$Al-18Cu-5Fe$	-0,670	0,6 M NaCl	“Borbulhando” N_2 /PG
-	$Al-24Cu-5Fe$	-0,675	0,6 M NaCl	“Borbulhando” N_2 /PG
-	$Al_3Fe(Mn)$	-1,10	0,1M NaOH	desaerado
-	$Al_6(Mn,Fe)$	-1,20	0,1M NaOH	desaerado
-	$Al_6Mn(Fe)$	-1,50	0,1M NaOH	desaerado
-	Al_6Mn	-1,70	0,1M NaOH	desaerado
-	Al_6Mn	-0,76	NaCl 53 g/L + H_2O_2 3 g/L	natural
-	Al_3Mn	-0,51 a – 0,86	3% NaCl	Condições do meio não reportadas
-	$\alpha Al(Fe, Mn)Si$	-1,15	0,1M NaOH	Desaerado/PA, PC

Todos os potenciais foram medidos em temperaturas entre 20 °C e 26 °C exceto (^a) que foi medido a 30 °C e (^b) que foi medido entre 17 °C e 18 °C.

PA – polarização anódica

PC – polarização catódica

EADR – eletrodo anel disco rotativo

PG – par galvânico

A presença do cobre na composição da liga de alumínio 2024-T3 possui papel determinante no comportamento de corrosão da mesma. Quando em solução sólida na matriz, este elemento promove o aumento da resistência à corrosão localizada. Suter e Alkire (2001) reportam potencial de pite para a solução sólida Al-Cu superior ao do Al com 99,999% de pureza. Porém, a presença deste elemento nos intermetálicos gera sérios problemas de corrosão localizada, como poderá ser constatado na discussão que se segue.

Os IMs da fase θ (Al_2Cu) são considerados como catódicos em relação à matriz de Al (Buchheit, 2000), porém, Buchheit (1995), em compilação sobre os potenciais de corrosão dos IMs mais comumente encontrados nas ligas de Al (ver Tabela 3.1), mostra que o potencial destas partículas, em solução de NaCl com diferentes concentrações, pode variar entre $-0,76$ V/ECS e $-0,59$ V/ECS, dependendo da presença ou não de oxigênio, podendo este valor ser superior ou inferior ao potencial de uma solução sólida Al-Cu, o qual se encontra entre $-0,88$ e $-0,26$ V/ECS em solução de NaCl 0,5 M, para teores de Cu entre 0 e 77% (w/w).

Segundo alguns autores, durante a precipitação, em volta da fase θ forma-se uma região empobrecida em Cu que possui potencial de corrosão inferior ao do IM e ao da matriz adjacente (Guillaumin e Mankowski, 1998). Esta região é particularmente suscetível à corrosão localizada (Kowal et al., 1996). Porém, de acordo com Buchheit et al. (1997), este empobrecimento só ocorre quando os precipitados são formados durante o envelhecimento da liga, uma vez que partículas formadas durante a solidificação são essencialmente estáveis e não devem consumir soluto da matriz a seu redor.

Na literatura, os IMs Al-Cu-Mn-Fe têm sido identificados como catódicos em relação à matriz da liga 2024-T3 (Campestrini et al., 2004). Schmutz e Frankel (1998a), utilizando *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* (SKPFM), determinaram que os mesmos são mais nobres por aproximadamente 300 mV em relação à matriz, entretanto, ressaltam que estes valores podem estar acrescidos de cerca de 100 mV, devido a artefatos introduzidos durante análise prévia por MEV/EDS. Foi também verificado que estas PTCs exibem diferentes intensidades nos contrastes, indicando a existência de IMs com diferentes potenciais Volta (Schmutz e Frankel, 1998b). Valores semelhantes de potencial Volta foram reportados por Campestrini et al. (2004) utilizando a mesma técnica. Estes autores (Campestrini et al., 2004) apontam que os diversos IMs presentes na liga apresentam um potencial Volta entre 150 mV e 360 mV mais nobre que a matriz. Porém, em reflexão sobre o uso do potencial Volta determinado por SKPFM para identificar a suscetibilidade à corrosão por pite da AA2024-T3, Schmutz e Frankel (1998b) consideram

que as informações obtidas nas medidas *ex situ* podem não refletir exatamente o comportamento exibido pelo eletrodo em solução, principalmente para metais passiváveis. Além do mais, estes autores consideram que mudanças locais no meio, que não são detectadas nas medidas *ex situ*, podem ser determinantes para a incidência da corrosão localizada e, citam também, como limitação da técnica, a rápida perda de contraste pela presença de produtos de corrosão sobre a superfície do eletrodo e, também, pelo espessamento da camada de óxido (Schmutz e Frankel, 1998b).

Para alguns autores (Buchheit et al., 2001, Schmutz e Frankel, 1998b, Leard et al., 2002) devido à natureza catódica dos IMs Al-Fe-Mn-Cu, a matriz em torno deles se dissolve preferencialmente e, também, ocorre a deposição de Cu sobre os mesmos (Obispo et al., 2000). Entretanto, outros descrevem que não ocorre corrosão da matriz adjacente (Guillaumin e Mankowski, 1998, Buchheit et al., 2001), o que foi atribuído por Shao et al. (2003), à presença sobre estes IMs de um óxido superficial que prejudicaria a ocorrência das reações catódicas.

Obispo et al. (2000) reportaram o enriquecimento em Cu e Fe de IMs Al-Cu-Fe-Mn indicando a ocorrência de corrosão seletiva nestes. Estudos recentes utilizando (SKPFM) mostram que alguns destes IMs possuem composição bastante heterogênea, com os elementos mais pesados situando-se nas bordas (Schmutz e Frankel, 1998a), o que os leva a sofrer um processo de corrosão heterogêneo, dando origem a pites em seu interior, quando da exposição a uma solução 0,1 M de NaCl. Blanc et al. (2003), também verificaram dissolução heterogênea para estes IMs quando da imersão da liga em meio contendo nitrato, com e sem cloretos, o que foi atribuído à agressividade do nitrato às mesmas.

O comportamento eletroquímico *in situ* dos IMs Al-Cu-Fe-Mn utilizando AFM foi investigado por Schmutz e Frankel (1998b). Os resultados também evidenciaram a dissolução heterogênea destes intermetálicos e a existência de maiores contrastes no interior dos pites, provavelmente porque estas regiões encontram-se enriquecidas em Cu, o que é provocado pela corrosão seletiva dos demais elementos. Entretanto, a abrasão da amostra, que ocorre durante este tipo de medida, provoca um maior desgaste da matriz em relação ao IM, mostrando que a ação mecânica sobre a região analisada destrói a camada superficial e altera as relações eletroquímicas, normalmente encontradas em solução, como será comentado posteriormente.

Em trabalho publicado recentemente que utilizou micro-células eletroquímicas onde apenas um tipo de IM era exposto ao meio agressivo, Suter e Alkire (2001)

mostraram que o potencial de pite da matriz na proximidade dos IMs Al-Cu-Mn-Fe pode variar entre -200 e 950 mV/ECS, com a dispersão sendo mais pronunciada em eletrólitos menos agressivos. Quanto ao mecanismo de corrosão localizada nas proximidades destas inclusões, os autores propuseram que sob condições de baixas polarizações ocorre a corrosão preferencial da matriz, porém, em condições mais agressivas a dissolução da matriz é o ponto inicial para a ocorrência de pites, e o processo é acompanhado de uma forte dissolução seletiva do IM (Suter e Alkire, 2001). Além do mais, aparentemente, a reação catódica de evolução de hidrogênio pode servir de sítio para iniciação da corrosão por pite no interior do próprio IM (Suter e Alkire, 2001). Dispersões semelhantes no potencial de pites foram reportadas por Leard e Buchheit (2002) para o IM sintetizado $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ em solução 0,01 M de NaCl, e dispersões menos intensas foram verificadas para a fase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, entretanto, em todas as condições investigadas, estes potenciais foram muito superiores aos apresentados pela liga AA2024-T3, indicando que o início da corrosão localizada não está associado à dissolução destes IMs.

As condições de tratamento térmico às quais são submetidas as ligas 2024-T3, também influenciam no comportamento dos IMs Al-Cu-Fe-Mn (Urushiro et al., 1979). De Wit (2001) cita que quando a liga AA2024-T3 demora a ser temperada após o tratamento de homogeneização, sendo mantida em temperaturas elevadas por tempos superiores a 54 segundos, pequenas PTCs de Al-Cu-Mg são dissolvidas, e os átomos de Cu e Mg se difundem e se precipitam na interface entre a matriz e os precipitados Al-Cu-Fe-Mn-Si, formando uma camada superficial rica em Cu e Mg, dando origem ao que o autor denominou PTCs em forma de conchas (*shell shaped particles*). Mapeamento do potencial Volta destas PTCs por SKPFM mostrou que, enquanto o centro das mesmas possui um potencial 250 mV mais nobre que a matriz em volta, a camada superficial rica em Cu e Mg é cerca de 150 mV menos nobre que a matriz (De Wit, 2001).

A corrosão localizada da liga de AA2024-T3 associada aos IMs Al-Cu-Mg é a mais investigada na literatura. Estes IMs podem assumir diferentes estequiometrias, porém, segundo Buchheit et al. (1997), seja por razões termodinâmicas ou devido ao processamento termo-mecânico, nas ligas 2024-T3 os mesmos apresentam a estequiometria Al_2CuMg (fase S), o que é largamente aceito na literatura (Shao et al., 2003).

Por terem detectado que a fase S era predominante no material que investigaram e, também pelo fato de que a corrosão localizada da liga AA2024-T3 ocorre preferencialmente associada à mesma, Buchheit e diversos colaboradores, publicaram

vários estudos referentes à corrosão localizada destes IMs (Buchheit et al.,1997, Buchheit et al., 2001, Leard et al., 2002, Buchheit, 2000, Buchheit et al., 1999, Buchheit et al., 2000). A partir de um dos primeiros estudos realizados em solução de NaCl 0,1 M (Buchheit et al.,1997), onde foram utilizadas principalmente as técnicas de microscopia eletrônica de varredura associada a EDS, WDS, e DRX no modo varredura em linha, os autores propuseram que, quando da imersão no eletrólito agressivo, a fase S é sempre anódica em relação à matriz, porém, posteriormente, ocorre a corrosão seletiva do Al e Mg, deixando um remanescente poroso rico em Cu que é catódico, passando a provocar a corrosão da matriz. Os remanescentes porosos ricos em Cu da fase S, por ação de transporte mecânico dos produtos de corrosão ou por movimento da solução, se destacariam do IM poroso, sendo levados para o interior da solução onde assumiriam o potencial de circuito aberto do cobre (Buchheit et al.,1997). Nestas condições as PTCs seriam oxidadas a íons cobre que, posteriormente, por ação de deslocamento galvânico, se depositariam em outras regiões formando um par galvânico e provocando corrosão localizada, o que caracterizaria um processo não faradaico de liberação do cobre contido nas PTCs S (Buchheit et al.,1997). De fato, Campestrini et al. (2004), utilizando SKPFM, determinaram que as PTCs de cobre redepositadas possuem potencial entre 100 e 270 mV mais nobres que a matriz da liga AA2024-T3. Assim, uma vez depositadas, estas PTCs agiriam como catodo, podendo acelerar as reações catódicas de redução de oxigênio e de redução de íons H^+ , uma vez que as sobretensões para estas reações de redução sobre PTCs de cobre são inferiores às apresentadas sobre uma superfície de Al recoberta com camada de óxido (Buchheit et al.,2001).

Com a finalidade de dar suporte ao mecanismo de dissolução proposto para a fase S (Buchheit et al.,1997), Buchheit, juntamente com diferentes colaboradores, realizaram diversas outras investigações utilizando técnicas eletroquímicas, associadas à análise de imagens e caracterização microestrutural (Buchheit et al., 2001, Leard et al., 2002, Buchheit et al., 1999, Buchheit et al., 2000). Em três destes artigos, Buchheit (2000, 2001, 2002) utilizou curvas de polarização para investigar o comportamento eletroquímico dos IMs Al_2CuMg quando expostos a solução contendo cloretos, sendo que, em um deles, os autores utilizaram amostras de uma liga preparada com composição similar à do precipitado, a partir da mistura de quantidades adequadas de Al, Cu e Mg (Buchheit et al., 1999), enquanto nos outros dois (Buchheit et al., 2001, Leard et al., 2002), foram utilizadas micro-células eletroquímicas onde apenas uma pequena fração superficial dos IMs sintetizados ficava exposta ao eletrólito. Em todos os trabalhos, a varredura foi iniciada em

um potencial catódico em relação ao potencial de corrosão da amostra. Enquanto no trabalho que utilizou o eletrodo com grandes dimensões (Buchheit et al., 1999) o ramo anódico da curva de polarização apresentou-se completamente ativo, naqueles realizados com as micro-células (Buchheit et al., 2001, Leard et al., 2002) as diversas curvas anódicas apresentaram um comportamento passivo bem definido, porém com uma dispersão nos valores do potencial de pite superiores a 1V. Isto foi atribuído à formação de camadas ricas em cobre com diferentes espessuras, devido à corrosão seletiva sofrida pelo IM durante a etapa de polarização catódica (Buchheit et al., 2001, Leard et al., 2002); por outro lado, no trabalho com o eletrodo de grandes dimensões, Buchheit et al. (1999), atribuem ao enriquecimento superficial em cobre o aumento do potencial de corrosão do IM durante a obtenção das curvas de polarização. Estes trabalhos publicados por Buchheit (1999, 2001, 2002,) evidenciam bem a importância de se trabalhar com áreas reduzidas quando se quer compreender o início da corrosão localizada em materiais metálicos que apresentam comportamento heterogêneo. Certamente, ao trabalhar com eletrodo com grandes dimensões, efeitos como orientação de cristais e presença de contorno de grãos devem ter influenciado os resultados obtidos; além do mais, como os IMs exibem comportamento heterogêneo, a presença de uma grande quantidade destes na superfície das amostras macroscópicas certamente uniformiza a resposta das mesmas, impedindo a detecção de aspectos específicos associados à iniciação da corrosão localizada. Por outro lado, o estudo com IMs simulados, mesmo utilizando eletrodos com dimensões reduzidas, também não é o ideal, uma vez que as complexas interações entre os mesmos e a matriz não são consideradas, adicionalmente, como os mesmos são obtidos utilizando condições controladas, certamente deverão exibir uma menor complexidade microestrutural quando comparados àqueles precipitados a partir da matriz da liga fundida.

Suter e Alkire (2001), utilizando uma micro-célula onde apenas a matriz da liga AA2024-T3 e precipitados Al-Cu-Mg eram expostos ao meio agressivo, verificaram potenciais de pite entre -700 e -150 mV/ECS, sendo estes valores muito menos dispersos que aqueles obtidos por Leard e Buchheit (2002) com IMs simulados, e, provavelmente, mais representativos do comportamento real do material.

A liberação de cobre para o eletrólito, tanto a partir da solução sólida Al-Cu como a partir dos IMs, foi confirmada por Buchheit et al.(2001, 2000), utilizando um eletrodo anel-disco onde um *stripping* voltamétrico foi realizado sobre o material depositado sobre o anel, cujo potencial foi fixado de maneira a propiciar a redução dos íons de cobre, tendo sido identificada claramente a presença de três picos atribuídos a reações

de oxidação do cobre metálico e do CuCl. Em um desses trabalhos (Buchheit et al., 2001), os autores verificaram que o teor de cobre liberado para a solução era maior nas ligas binárias que na AA2024-T3, o que foi atribuído à diminuição da solubilidade sólida deste elemento na liga, devido à presença do Mg e também à presença de algumas fases intermetálicas ricas em cobre, menos ativas. Deve-se frisar que, em princípio, estes experimentos não fornecem qualquer tipo de suporte teórico para o mecanismo proposto por Buchheit et al. (1997) de que o cobre se oxidaria em solução após ser liberado por processos não faradaicos da fase S dissolvida seletivamente, pois, independentemente de onde ocorra a oxidação do metal, o mesmo se depositaria sobre o anel do eletrodo. Por outro lado, Campestrini (2002) verificou que o tipo de tratamento superficial determina se o cobre é liberado a partir da matriz da liga ou dos intermetálicos.

Leard e Buchheit (2002) realizaram uma extensa investigação do potencial de pite exibido por IMs simulados com diversas composições. O valor obtido foi comparado com aquele exibido pela liga 2024-T3. Os autores verificaram que, de todas as PTCs investigadas, apenas uma parte dos IMs Al_2CuMg exibia potenciais de pite inferiores aos obtidos para a liga, tendo sido concluído que o início da corrosão por pite da liga deve, provavelmente, estar associado à dissolução seletiva destes IMs menos nobres que a matriz. No entanto, no nosso entendimento, para a compreensão do comportamento de corrosão sob condições de circuito aberto, os potenciais a serem comparados deveriam ser os de corrosão, e, também neste caso, alguns IMs da fase S exibiram potencial inferior ao apresentado pela liga, validando a interpretação dos autores quanto aos pontos de iniciação da corrosão por pite.

A mudança de polaridade de anódica para catódica da fase S devido ao enriquecimento superficial em cobre destes IMs também foi verificada por Blanc et al. (2003), para a liga 2024-T351 em solução de nitratos, porém, os autores propuseram que inicialmente ocorreria a dissolução de todos os elementos do IM, e que o cobre se redepositaria sobre o mesmo.

Schmutz e Frankel (1998a), utilizando SKPFM, reportaram que o potencial da fase S é mais nobre entre 180 mV e 280 mV em relação à matriz da AA2024-T3, o que é contraditório com a grande maioria das publicações a respeito do comportamento eletroquímico destes intermetálicos. Os autores atribuíram este tipo de comportamento à presença de um filme superficial com composição diferente em comparação ao do IM, e que poderia ser resultante da corrosão preferencial, durante o polimento, de alguns dos elementos que o constituem mesmo que realizado em solução não aquosa. De acordo com

os mesmos autores (Schmutz e Frankel, 1998b), após a dissolução do filme, a corrosão destes IMs seria bem acelerada. Potencial mais nobre destes IMs em relação à matriz também foi determinado por Campestrini et al. (2004), utilizando a mesma técnica.

Para verificar o efeito da presença da camada de óxido sobre a dissolução da fase S, Schmutz e Frankel (1998a) fizeram um desbaste por *sputtering* da superfície do IM e verificaram o desaparecimento do contraste do potencial Volta em relação à matriz, apontando para a existência da camada proposta. Por sua vez, os IMs de Al-Cu-Mn-Fe não apresentaram qualquer alteração de seu potencial Volta (Schmutz e Frankel, 1998a). De acordo com Schmutz e Frankel (1998b), o fato do filme não ser homogêneo faz com que, em uma mesma amostra, a fase S possua comportamento heterogêneo, com algumas sofrendo dissolução acelerada em solução de NaCl (devido à rápida dissolução do filme e exposição do interior anódico), enquanto outras, dotadas de um filme mais espesso, permaneceriam praticamente inalteradas. Este tipo de comportamento variável também é reportado por Shao et al. (2003), embora discordem de Schmutz e Frankel (1998b) quanto à composição do filme superficial. Leard e Buchheit (2002) também atribuíram à presença de uma camada superficial modificada a dispersão no potencial de pites de IMs Al_2CuMg simulados, porém, para estes autores a camada não se encontra naturalmente presente na superfície do IM, mas é formada durante o período em que o eletrodo permanece polarizado catodicamente. Após o rompimento da camada, os autores verificaram rápida dissolução do IM (Leard et al., 2002).

Embora sem realizar uma investigação tão detalhada quanto Schmutz e Frankel (1998a, 1998b), Campestrini (2002) e Blanc et al. (1997) também atribuíram à presença de uma camada superficial modificada o comportamento catódico inicialmente exibido pela fase S quando em contato com alguns eletrólitos. Guillaumin e Mankowski (1998) também verificaram dissolução não homogênea da fase S, porém os autores não procuraram qualquer explicação para este fenômeno.

Guillaumin et al. (2001) ofereceram um importante suporte para a hipótese do óxido superficial ser responsável pelas diferentes atividades eletroquímicas exibidas pelas PTCs da fase S. Usando a espectroscopia Auger estes autores evidenciaram a presença de um fino filme de óxido sobre estes IMs, o qual, uma vez removido, provocava uma diminuição significativa no potencial Volta das PTCs transformando-as de catódica para anódica em relação à matriz. Entretanto, foi também verificado que a intensidade do potencial Volta podia variar em função da profundidade do desbaste, indicando a existência de gradientes de composição, que algumas diferenças de potencial Volta não

estavam relacionadas com diferenças composicionais, e que regiões com diferentes composições superficiais podem exibir o mesmo potencial Volta. A variedade de resultados encontrada por estes autores utilizando uma técnica com altíssimo poder de resolução espacial é demonstrativa da grande complexidade microestrutural dos IMs presentes na microestrutura da liga. Estes resultados são ainda mais relevantes por terem sido obtidos utilizando IMs presentes na microestrutura de uma liga comercial.

Schmutz e Frankel (1998b) realizaram investigação *in situ* e *ex situ* (retirando a liga da solução para observações) do comportamento de dissolução da fase S da liga AA2024-T3. Na investigação *ex situ* os autores verificaram que estes IMs possuíam comportamento variável e que alguns deles demoravam algumas horas para começarem a ser dissolvidos; por outro lado, na observação *in situ* foi verificada uma rápida dissolução dos IMs (em tempos inferiores a 4,3 minutos). Os autores concluíram que, provavelmente, a abrasão da superfície do IM durante a medida *in situ* removia a película modificada de sua superfície (responsável por sua resistência à corrosão) expondo o núcleo do mesmo, extremamente ativo, ao eletrólito, acarretando em rápida dissolução. Um fato interessante no trabalho desenvolvido por Schmutz e Frankel (1998b) é que estes não propõem, em nenhum momento, que os IMs Al-Cu-Mg tornam-se catódicos posteriormente (enriquecidos em cobre) devido à dissolução seletiva do Al e do Mg. Uma vez que estes IMs se dissolvem rapidamente quando da dissolução da camada superficial mais nobre, os autores sugerem que a composição das mesmas deve ser homogênea, exceto por esta camada (Schmutz e Frankel, 1998b).

Guillaumin e Mankowski (1998), apesar de também terem observado a corrosão seletiva da fase S deixando um precipitado poroso rico em cobre, verificaram, além disso, a corrosão preferencial da matriz da liga 2024-T3 nas proximidades deste tipo de IM. Utilizando microscopia eletrônica de transmissão os autores relatam a existência de uma zona empobrecida em PTCs dispersóides nas proximidades destes IMs, tornando-a anódica tanto em relação à matriz quanto ao IM, concluindo que a corrosão da matriz adjacente aos IMs não se deve à mudança local da composição do eletrólito devido à dissolução do IM, mas sim ao efeito galvânico.

Exceto pelo reportado no trabalho de Leard e Buchheit (2002) e de Blanc et al. (2003), aparentemente, existe um consenso na literatura de que nas fases iniciais de exposição da AA2024-T3 aos diferentes meios investigados, os IMs da fase S, inicialmente, são catódicos em relação à matriz, e que este comportamento se deve à

presença de uma camada superficial modificada, que, uma vez dissolvida, provocaria a corrosão acelerada desta fase.

Suter e Alkire (2001), a partir dos resultados obtidos com curvas de polarização em micro-células onde apenas a fase S e a matriz da liga 2024-T3, encontravam-se expostas à solução, propuseram que, sob condições menos agressivas, inicialmente o Al e o Mg se dissolvem, preferencialmente nas extremidades do IM. Isto criaria uma região mais nobre e levaria à formação de uma micro-fresta na interface entre a matriz e o IM, dando início à formação do pite pela dissolução da matriz, por efeito galvânico entre a região corroída seletivamente e a matriz adjacente (mais nobre). Este mesmo mecanismo de dissolução seletiva preferencial nas extremidades dos IMs também foi proposto para os IMs Al-Cu-Fe-Mn (Suter e Alkire, 2001). Por outro lado, sob condições mais agressivas ocorre uma dissolução mais acentuada do IM, e a corrosão localizada progride sob a inclusão remanescente enriquecida em cobre (Suter e Alkire, 2001). De toda maneira, independentemente do mecanismo predominante, como observado por Liao et al. (1998) a partir da análise micrográfica de suas amostras, em algum momento todas as PTCs funcionam catodicamente em relação à matriz, independente de sua natureza intrínseca ser catódica ou anódica.

Na contramão de tudo que foi publicado sobre a corrosão da liga AA2024-T3 associada à fase S, Obispo et al. (2000) não observaram atividade anódica significativa associada a estes IMs e propõem que o cobre é oxidado a partir da solução sólida e, aparentemente, atribuem um papel mais significativo aos IMs Al-Cu-(Fe,Mn,Si), que serviriam de sítio para a deposição do íon cúprico, acelerando a corrosão localizada.

A influência de outros íons que não os de cloreto sobre a corrosão localizada associada aos IMs da AA2024-T3 tem sido pouco investigada na literatura. De acordo com Blanc et al. (1997), na presença de íons sulfato, devido ao efeito passivante dos mesmos sobre o Al e da agressividade destes em relação ao cobre, ocorre dissolução dos IMs da fase S (inclusive do cobre). Se o fenômeno ocorrer próximo ao potencial de corrosão, o cobre é redepositado sobre os próprios IMs e em suas proximidades, o que provoca a formação de pites na superfície da liga (Blanc et al., 1997). Este problema é agravado quando cloretos são adicionados à solução (Blanc et al., 1997). Por outro lado, os IMs Al-Cu-Fe-Mn parecem ser pouco afetados pela presença destes íons (Blanc et al., 1997). Já na presença de nitratos, que também possuem propriedades inibidoras de corrosão para o Al, Blanc et al. (2003) assumem para a fase S o modelo proposto por Buchheit et al. (1997) de IM inicialmente anódico que tem seu comportamento modificado para catódico pelo

enriquecimento em Cu. Entretanto, os autores afirmam que este enriquecimento se deve a redeposição de cobre sobre o IM após sua dissolução (Blanc et al., 2003). Por sua vez, para os IMs Al-Cu-Fe-Mn, os autores verificaram dissolução não homogênea, atribuída à heterogeneidade dos mesmos (Blanc et al., 2003). Para ambos os IMs, a adição de cloreto à solução agravou o ataque, embora a matriz continuasse protegida, pites foram detectados sob condição de polarização associado à dissolução dos IMs, o que foi atribuído à redeposição do cobre.

3.3 Necessidade da substituição de tratamentos superficiais que geram resíduos tóxicos

Apesar de não se tratar do principal objetivo desta tese, é importante citar a necessidade da substituição dos pré-tratamentos à base de cromo nos processos de tratamento de superfície, uma vez que, o presente trabalho visa dar base para desenvolvimento de novas tecnologias para a proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3. Neste item foram revisados alguns trabalhos que evidenciam a influência dos IMs sobre o desempenho de sistemas de pré-tratamentos aplicados sobre a liga AA2024-T3.

Com a finalidade de aumentar a vida útil e minimizar a incidência da corrosão nos metais, estes devem ser isolados dos ambientes agressivos aos quais estão expostos. Industrialmente os metais são recobertos com camadas de revestimentos orgânicos, principalmente tintas. Entretanto, nenhum destes revestimentos é totalmente isento de defeitos e impermeável. Conseqüentemente, oxigênio, umidade e contaminantes presentes na atmosfera podem penetrar através das imperfeições das camadas de tinta, atingindo o substrato metálico e criando condições para início do ataque corrosivo. Este ataque, uma vez iniciado, pode gerar delaminação e perda de aderência da tinta ao substrato (Fünke, 1985, Jin et al., 1985, Wiggle et al., 2001).

Usualmente, antes da aplicação da camada de tinta, os metais são submetidos a processos de tratamento da superfície com a finalidade de aumentar a adesão e retardar a degradação do sistema substrato metálico-revestimento quando os processos corrosivos são iniciados. Industrialmente é desejável que estes processos também ajudem na inibição da corrosão do metal. A eficiência destas camadas protetoras depende, todavia, do preparo prévio da superfície (Campestrini et al., 2001a, Lowenheim, 1978, Eppensteiner et al., 1999, Handbook, 1986).

Um dos métodos mais utilizados para o pré-tratamento de superfícies metálicas antes da aplicação de revestimentos orgânicos é o revestimento de conversão. Na indústria

aeronáutica, as ligas de alumínio (Al) são geralmente revestidas com camadas de cromato, sejam estas obtidas por anodização ou por tratamento químico de conversão. Entretanto, estes tratamentos, apesar de reconhecidamente eficientes, geram resíduos de cromo hexavalente que são nocivos aos tecidos humanos e ao meio ambiente (Ulman, 1995, 1996). Devido a este fator, existe a necessidade de se encontrar tratamentos alternativos que possuam baixa agressividade ao ambiente e à saúde humana. Além disso, em um futuro próximo os tratamentos superficiais à base de cromatos devem ser banidos de uso industrial.

A literatura tem citado que as partículas intermetálicas presentes na complexa microestrutura das ligas de alumínio podem influenciar o desempenho de diferentes revestimentos aplicados (Sun et al., 2001, Kloet et al., 2005, Mierisch et al., 2005, Hintze et al., 2006, Susac et al., 2003).

Sun et al. (2001) observaram o enriquecimento em cobre na interface AA2024-T3/óxido formado após pré-tratamento da liga por polimento e imersão em mistura de ácidos. Este enriquecimento influenciou tanto no processo de cromatização da liga quanto na qualidade da camada de cromato formada, exercendo um efeito negativo no desempenho desta contra a corrosão. Ainda com relação aos tratamentos da liga de alumínio 2024-T3 com cromo hexavalente, Kloet et al. (2005) verificaram que o revestimento obtido por anodização foi ineficientemente formado sobre esta, devido a traços de intermetálicos, mesmo aspecto verificado por Campestrini et al. (2001a) que mostraram que camadas de cromato formadas sobre superfícies mais livres de intermetálicos apresentam maiores impedâncias.

Com relação às camadas de conversão de cromato é importante frisar que como as mesmas são formadas a partir de reações de oxi-redução com a própria matriz de alumínio a ausência de IMs na superfície é essencial para a boa qualidade destas camadas, portanto, industrialmente, as mesmas são obtidas sobre amostras da liga 2024-T3 cladeadas com chapa de alumínio comercialmente puro.

A microestrutura da liga AA2024-T3 parece influenciar até mesmo o desempenho de tintas aplicadas. Mierisch e Taylor (2005) observaram, em painéis pintados da liga, a presença de pelo menos dois tipos de defeitos (bolhas), denominados pelos autores como “bolhas vermelhas” e “bolhas pretas”. Com auxílio de técnicas eletroquímicas localizadas, os autores demonstraram que as chamadas “bolhas vermelhas” estavam eletroquimicamente mais ativas em relação às “bolhas pretas”. A análise qualitativa da solução do interior das bolhas, por meio da técnica de eletroforese capilar,

indicou diferentes composições: Cu^{2+} , Al^{3+} e Mg^{2+} nas vermelhas e Mg^{2+} e Zn^{2+} , nas pretas, indicando dissolução preferencial da liga em relação a certas fases sob o revestimento, em diferentes regiões.

Com relação ao efeito do substrato na formação de monocamadas auto-organizadas por tratamento em solução com “SAM”, Hintze e Calle (2006) observaram um maior número de defeitos em dois tipos de camadas formadas sobre a liga 2024-T3, em relação às mesmas camadas obtidas sobre o alumínio comercialmente puro. Embora não tenham comprovado experimentalmente, os autores atribuem estes defeitos às partículas ricas em cobre da liga 2024-T3.

Na literatura, também é citado o efeito da microestrutura da liga AA2024-T3 na formação de filmes de organosilanos, os quais apresentam estrutura semelhante à das camadas obtidas por tratamento com “SAM”. Susac et al. (2003) observaram que a adsorção do BTSE bis-1,2-(triétoxissilil)etano sobre a liga recém-polida é influenciada pela microestrutura, de modo que a distribuição das partículas ricas em cobre exerce um papel importante, tanto na espessura quanto no grau de cobertura do revestimento.

Investigações eletroquímicas realizadas com a liga de Al 5052 após tratamento com moléculas auto-organizáveis mostraram que este tratamento promove resistência frente à corrosão similar àquela obtida pelo processo de cromatização, para corpos-de-prova pintados (Reis, 2005). Foi verificado também que a eficiência deste tratamento na resistência à corrosão do substrato depende fortemente do tratamento prévio da superfície, sendo esta favorecida em superfícies de alumínio nas quais ocorreu a remoção eficiente dos IMs presentes, o que promove a formação de filmes mais contínuos de óxido (Campestrini et al., 2001a, Lowenheim, 1978, Eppensteiner et al., 1999, Reis et al., 1999 e 2000) e, conseqüentemente, a adsorção das moléculas de SAM.

Para a liga AA2024-T3, o tratamento de remoção dos IMs presentes não é tecnicamente possível, devido à grande quantidade destas partículas em sua microestrutura, e o início dos processos de corrosão desta liga, como foi descrito nesta revisão, está diretamente relacionado com a presença dos mesmos. Portanto, a não ser que soluções como o cladeamento sejam adotadas, é necessário compreender o comportamento eletroquímico destas partículas para que seja possível desenvolver sistemas de pré-tratamento eficientes.

3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo da corrosão da liga AA2024-T3

A literatura apresenta diversos trabalhos dedicados ao estudo da AA2024-T3 por EIS. Campestrini et al. (2001a), estudaram a influência do pH de um banho de cromato para Alclad 2024 utilizando a EIS associada a técnicas de microscopia e eletroquímicas. Os autores detectaram nos espectros de EIS a influência do pH na formação de produtos de corrosão mais protetores ou menos protetores nos defeitos do filme de cromato. Na sequência deste trabalho, ainda utilizando EIS, Campestrini et al. (2001a; 2001b), estudaram a influência do preparo da superfície sobre as camadas de conversão de cromato para Alclad 2024. Eles concluíram que a morfologia do material e os produtos de corrosão formados sobre os defeitos (IMs) têm papel importante no desempenho das camadas de conversão.

Já Dasquet et al. (2000), após estudo por TEM das ligas de alumínio 1050 e 2024-T3, utilizaram a EIS e circuitos equivalentes para avaliação da camada barreira formada por anodização sobre a superfície destas ligas em meio de ácido fosfórico, ácido bórico e tetraborato de sódio. Os autores citam (Dasquet et al., 2000), como já descrito anteriormente, que o efeito da microestrutura nas características da camada barreira destas ligas de alumínio e a dependência do eletrólito utilizado. Um outro estudo utilizando TEM e EIS, desta vez para avaliar banhos de anodização (Domingues et al., 2003), indicou a influência do substrato da 2024-T3 na estrutura do filme formado.

Em vários trabalhos publicados, Moutarlier juntamente com diversos colaboradores (2001, 2003, 2005a, 2005b) estudaram as camadas anódicas formadas sobre a AA2024-T3. Nestes trabalhos a EIS foi sempre utilizada como ferramenta de estudo associada às técnicas analíticas de espectroscopia e técnicas de microscopia. Já Palomino (2007) e Palomino et al., (2003; 2006; 2007a; 2007b 2008) avaliaram camadas de cério e de silano como substitutos à cromatização da AA2024-T3.

Rosero-Navarro et al. (2008) utilizaram EIS para estudo de revestimentos híbridos para a 2024-T3. Estes autores (Rosero-Navarro et al., 2008) verificaram o efeito de auto-regeneração do revestimento avaliando a evolução dos parâmetros resistivos e capacitivos de circuitos equivalentes em função do tempo de imersão em meio de cloreto. Também avaliando um revestimento híbrido, Voevodin et al. (2006) concluíram, utilizando EIS, que o revestimento estudado fornecia proteção contra corrosão para o período de tempo considerado e o meio utilizado: solução de Harrison 0,35wt.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05wt.% NaCl, considerada próxima ao meio atmosférico ao qual as aero espaçonaves

ficam submetidas. Wang et al. (2007) avaliaram a camada barreira de revestimento sol-gel, com e sem inibidores, por EIS em NaCl 3,5%, comparando a liga sem nenhum revestimento. Estes autores (Wang et al., 2007) concluíram, com os resultados de EIS, que o mecanismo de proteção contra corrosão do revestimento poderia ser atribuído a uma combinação das propriedades de barreira do sol-gel e uma “camada intermediária” na interface sol-gel/substrato.

Assim como Rosero-Navarro et al. (2008), Zheludkevich et al. (2007), demonstraram a possibilidade de uso da EIS na investigação da auto-regeneração de revestimentos protetores híbridos sol-gel aplicados sobre metais. Os autores concluíram que o aumento da impedância na baixa frequência, com o tempo de imersão no meio corrosivo (NaCl 5mM), está relacionada a uma diminuição dos processos ativos e regeneração das áreas corroídas.

Schneider e Scully (2007), utilizando EIS, avaliaram o efeito do pH na formação de bolhas em revestimento epóxi sobre a AA2024-T3, em meio de cloreto de sódio. Estes últimos autores concluíram que em soluções de baixo pH a passagem de água pelo revestimento e o transporte através do mesmo é facilitada, já em períodos curtos de imersão, o que é nocivo à camada barreira do revestimento. Concluíram também que a taxa de difusão de íons sódio e cloreto aumenta com a diminuição do pH levando a ataque do revestimento e formação de bolhas.

Como pode ser notada, a EIS tem se revelado uma importante técnica aliada na avaliação do comportamento de corrosão de sistemas de proteção contra a corrosão de ligas de alumínio. Há uma grande quantidade de publicações onde esta técnica foi aplicada para avaliar o comportamento de corrosão do Al, e particularmente da liga 2024, após anodização, na presença de inibidores ou com revestimentos protetores. Entretanto, apenas algumas publicações têm utilizado esta técnica para o estudo da corrosão da liga 2024 desprotegida (Cheng et al., 2004; Naguib et al., 2001; Ornek et al., 2001). No caso do uso da EIS para investigar a corrosão por pite em ligas de Al, em virtude dos diagramas serem obtidos em eletrodos com grande área superficial, a resolução espacial é pobre e tais diagramas são, portanto, inadequados para o estudo das etapas iniciais do processo em eletrodos com superfícies heterogêneas, como é o caso das ligas comerciais. Além do mais, como o Al é passivável, os diagramas representam uma combinação da resposta tanto das regiões submetidas à corrosão por pite como da região passiva ao redor (Annergren et al., 1999), o que, muitas vezes, só permite verificar a influência da corrosão localizada sobre

os diagramas após intervalos de tempo relativamente longos (Conde e Damborenea, 1997; Hitzig et al., 1986) quando a corrosão já se encontra bastante avançada.

Um fator que deve ser limitante para o emprego da EIS na investigação da corrosão de ligas de alumínio desprotegidas é o fato de a mesma apresentar comportamento passivo. Como, normalmente, estes materiais apresentam corrosão por pite (Szkłarska-Smialowska, 1999), em virtude das oscilações de potencial associadas à nucleação dos mesmos (Szkłarska-Smialowska, 1986) a EIS pode ser inadequada para o estudo da corrosão, pois o potencial não permanece estável durante a medida, o que invalida a medida de EIS ao violar a condição da estacionaridade. Porém, como será demonstrado nos resultados experimentais, os picos de potencial associados à corrosão por pite não acontecem para a liga 2024-T3, pelo menos para as condições de trabalho adotadas no presente estudo, o que deve estar associado, provavelmente, à boa resistência à corrosão localizada da matriz da liga, e também à grande atividade eletroquímica nas regiões onde o processo de corrosão localizada se inicia, não permitindo a ocorrência de fenômenos de repassivação.

3.5 Técnicas de alta resolução aplicadas ao estudo da corrosão localizada da AA2024-T3

O estágio inicial dos processos de corrosão localizada da liga AA2024-T3 continua sendo de difícil caracterização, principalmente pela dificuldade de se saber em que sítio o ataque irá começar a ocorrer. Além disso, métodos experimentais que possam medir com acuracidade as taxas de corrosão são tão importantes quanto localizar estes sítios. Desenvolvimentos recentes em técnicas de varredura com sondas renovaram o interesse nestes problemas (Sukamoto et al., 1995). Dentre as novas técnicas que vêm sendo utilizadas para a investigação das etapas iniciais dos processos corrosivos podem ser citadas a *Scanning Electrochemical Microscopy* (SECM) ou microscopia eletroquímica de varredura, a *Photoelectrochemical Microscopy* (PEM) ou microscopia fotoeletroquímica e a *Surface Photoelectrochemical Microscopy* (s-PEM) ou microscopia fotoeletroquímica de superfície. A primeira é precursora na localização de sítios ativos antes da quebra do filme passivo ocorrer, enquanto que as duas últimas são técnicas de maior ou igual importância na localização destes sítios (Sukamoto et al., 1995). A susceptibilidade de metais à corrosão localizada, invariavelmente, depende, além do meio, das propriedades locais dos filmes passivos. Tanto na SECM quanto PEM e s-PEM o estudo pode ser feito na presença do meio agressivo, o que é bastante conveniente

(Sukamoto et al., 1995). A SECM é muito útil na identificação de sítios precursores de corrosão, contudo informações sobre o filme passivo só podem ser obtidas indiretamente uma vez que os dados refletem as espécies produzidas sobre o eletrodo de trabalho. Ou seja, uma maior atividade eletroquímica em um sítio precursor pode estar associada às propriedades desse filme como sua espessura ou defeitos. A PEM e a s-PEM, são técnicas que analisam o “*bulk*” do filme passivo e a interface filme/eletrolito diretamente. Devido a isso, a associação da SECM com a PEM pode fornecer vantagens ainda maiores no estudo dos processos de corrosão (Sukamoto et al., 1995). Já a *Confocal Laser Scanning Microscopy* (CLSM) é uma técnica ótica que examina e/ou monitora a taxa de corrosão medindo variações topográficas da superfície em contato com o meio (Sukamoto et al., 1995).

Ilevbare et al. (2004) realizaram estudo da morfologia de ataque dos IMs presentes na liga AA2024-T3 por meio de CLSM *in-situ*. O estudo cita que este método supera significativamente a capacidade do microscópio óptico comum para medir e quantificar superfícies. Podem ser obtidos dados quantitativos de rugosidade da superfície, perfil de superfície e profundidade de pites.

Em outro trabalho, Schneider et al. (2004), utilizando a CLSM *in-situ*, avaliaram o que foi chamado de formação de trincheiras na superfície da liga 2024-T3. Foi verificado que este processo ocorria principalmente na interface entre a matriz e alguns intermetálicos de Al-Cu-Mn-Fe e Al-Cu, independentemente do eletrólito estudado, tendo o processo sido verificado em diferentes pHs e com o aumento da concentração de íons cloreto. As observações feitas utilizando esta técnica permitiram aos autores a apresentação de possíveis mecanismos (anódicos e catódicos) para a formação destas trincheiras.

Segundo Guillaumin et al. (2001) a SKPFM é uma poderosa técnica para caracterizar os processos de corrosão associados às heterogeneidades sobre superfícies passivas, com grande resolução espacial. Apesar de a SKPFM ser uma técnica relativamente nova, o número de aplicações tem aumentado nos últimos anos. A habilidade de mapear o potencial em escalas submicrométricas é extremamente útil em estudos de corrosão localizada de ligas de alumínio. Estes autores ainda consideram que a distribuição de potencial ao longo da superfície é ainda mais relevante para os processos de corrosão, pois fornece uma indicação da nobreza de cada partícula relativa à matriz, o que é importante na determinação de seu papel nas interações galvânicas (Guillaumin et al., 2001).

Alguns estudos de corrosão da liga AA2024-T3 já foram realizados utilizando a associação da AFM e SKPFM (Schmutz e Frankel 1998a, 1998b; Leard et al., 2002, Leblanc et al., 2002, Guillaumin et al., 2001), conforme já descrito nesta revisão. Em dois destes trabalhos a espectrometria por elétrons *Auger* (AES) também foi utilizada associada à SKPFM (Leblanc e Frankel 2002, Guillaumin et al., 2001), para auxiliar na análise e detecção dos filmes formados sobre a superfície da liga e os IMs. Nos resultados obtidos por Leblanc e Frankel (2002) foi possível avaliar o comportamento de corrosão dos IMs de Al-Cu-Mn-Fe expostos isoladamente ao meio agressivo, quando rodeados pela matriz e quando em presença de partículas da fase S. O trabalho daqueles autores (Leblanc e Frankel, 2002) foi bastante interessante pois avaliou individualmente o comportamento de corrosão dos intermetálicos de Al-Cu-Mn-Fe, cujo papel na corrosão da liga é pouco estudado. Além disso, as interações destes com a matriz e com os IMs de Al-Cu-Mg também foram consideradas. Os autores puderam constatar que a associação destas técnicas localiza e identifica com sucesso as heterogeneidades da liga em estudo, avaliando a composição e nobreza local dos compostos IMs com resolução submicrométrica.

Grande parte dos estudos de morfologia e composição (semi-quantitativa) dos precipitados presentes na liga AA2024-T3 são realizados utilizando MEV e EDS. No que se refere à análise por EDS, Ilevbare e Schneider (2004) citam que as variações na composição química podem resultar de:

- ✓ interação do volume do feixe maior que o volume do IMC resultando em detecção de sinais da matriz de alumínio;
- ✓ dissolução seletiva durante o polimento;
- ✓ presença de mais de uma fase destes IMs presentes sobre a superfície do metal. Uma partícula pode servir de sítio de nucleação para outra durante a solidificação, complicando ainda mais as medidas da composição e aumentando a complexidade de alguns pares galvânicos.

Com base nas considerações feitas por Ilevbare et al. (2004) e Schneider et al. (2004), as técnicas de análise localizada, com maior resolução, tornam-se ainda mais importantes, pois devem minimizar as interferências sofridas.

Entre as técnicas mais recentes encontra-se a *Scanning Electrochemical Microscopy* (SECM), já citada. Em revisão realizada por Mirkin e Horrocks (2000) sobre medidas eletroanalíticas efetuadas por meio de SECM, estes autores citam que, apesar de

há anos serem utilizados eletrodos de pequenas dimensões, apenas recentemente os eletroquímicos começaram a perceber as vantagens dos ultramicroeletrodos (UMEs). Inicialmente os UMEs tinham como vantagens sobre os eletrodos convencionais um estado estacionário bem definido e a possibilidade de varrer a superfície de uma amostra para obter dados sobre sua topografia e reatividade química (Mirkin e Horrocks, 2000). Esta é a idéia básica da SECM. Segundo Mirkin e Horrocks (2000), além de um novo método, esta é uma nova forma de fazer eletroquímica, uma vez que, medidas como voltametria cíclica, voltametria ac ou potenciometria podem ser feitas utilizando esta técnica que, devido à sua resolução espacial, aumenta a utilidade das técnicas eletroquímicas para caracterização de interfaces. Devido ao pequeno tamanho dos UMEs, alta resolução temporal pode ser alcançada, permitindo observar os processos de corrosão em níveis de microsegundos (Wipf, 1994). Além disso, a passagem do microeletrodo ao longo da superfície gera uma imagem da região (Wipf, 1994).

Além das técnicas localizadas acima citadas, encontram-se a *Scanning Vibrating Electrode Technique* – SVET e a espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (*Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy* – LEIS). Que serão descritas detalhadamente a seguir.

3.5.1 Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET

Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) pode ser traduzido como Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura. Também pode ser citada como *Current Density Probe* (CDP) ou sonda de densidade de corrente. É uma técnica similar a *Scanning Reference Electrode Technique* (SRET). Estas técnicas começaram a ser utilizadas nas décadas de 50 e 60 na área da biologia (Bastos, 2005). No início dos anos 70, a partir de um dos trabalhos de Isaacs et al. (1972), estudos em corrosão tiveram início e vários sistemas para aplicação da técnica foram fabricados em laboratório (O'Halloran et al., 1984, Hsu et al., 1987, Park et al., 1996). Mais tarde, já com a existência de um sistema comercial, Isaacs aplicou a técnica em novos estudos de corrosão (Isaacs, 1987; Isaacs, 1988; Isaacs et al., 1991; Aldykewicz et al., 1995). Desde então, estudos de sistemas passivos, inibidores de corrosão (Isaacs et al., 1991; Aldykewicz et al., 1995; Powel et al., 1999), pares galvânicos (Isaacs, 1988) e revestimentos orgânicos, (Isaacs et al., 1996; He et al., 2000a, 2000b) vêm empregando esta técnica.

Existem vários trabalhos de corrosão que utilizaram SVET para estudar a liga AA2024-T3 (Simões et al., 2007a; Aldykewicz et al., 1995; Battocchi et al., 2004;

He et al., 2000a; 2000b). Nestes trabalhos, esta técnica foi utilizada para estudo de proteção catódica utilizando pares galvânicos (Simões et al., 2007a), para estudo do efeito do enriquecimento em cobre da fase S (Aldykewicz et al., 1995) e para simular uma superfície heterogênea (Battocchi et al., 2004). Além destes, pesquisas para emprego de polímeros condutores sobre a liga AA2024-T3 (He et al., 2000b) e de revestimentos isentos de cromo (He et al., 2000a) também utilizaram tal técnica.

A SVET e SRET medem as intensidades de correntes locais, em superfícies ativas imersas em um eletrólito. Baseia-se nas variações de potencial extremamente pequenas que existem em virtude dos fluxos de correntes iônicas provocadas por reações que estão ocorrendo na superfície ativa (Bastos, 2002; 2005).

Em condições de equilíbrio, os íons estão homogeneamente distribuídos numa solução e não existem gradientes iônicos. Apenas a variação térmica faz com que os mesmos se movimentem aleatoriamente, e a eletroneutralidade é mantida. Nestas condições, a diferença de potencial (d.d.p.) medida entre dois eletrodos imersos nesta solução, sendo um imóvel e outro em movimento, é muito pequena e constante. Caso ocorra variação na concentração de íons na solução, gradientes iônicos serão criados e associados a eles serão estabelecidos gradientes de potencial, ou seja, campos elétricos que forçam o sistema para o equilíbrio. Estabelecidos estes gradientes, a d.d.p. medida entre dois eletrodos mergulhados na solução, um imóvel e outro em movimento, não será mais constante e dependerá do campo elétrico sentido nos locais onde houver um gradiente de concentração de íons (Bastos, 2002; 2005).

A SVET e a SRET fundamentam-se na detecção do campo elétrico que se estabelece em solução, como resultado da distribuição não homogênea das cargas elétricas (íons) aí existentes. A diferença entre SRET e SVET está na maneira de detectar estas cargas. A Figura 3.1 apresenta uma ilustração dos eletrodos para cada um dos modos de detecção. Na SRET os dois micro-eletrodos são mantidos a uma distância relativamente fixa um do outro e varrem a superfície ao longo da amostra, Figura 3.1 (a). Já na SVET um eletrodo é mantido fixo enquanto o outro varre a superfície da amostra enquanto vibra Figura 3.1 (b) (Bastos, 2002; 2005).

A Figura 3.2 ilustra o movimento do micro-eletrodo vibrante, comparado aos micro-eletrodos da SRET. Quando nos referimos às medidas de SRET, como os dois micro-eletrodos permanecem fixos um em relação ao outro durante a varredura, não há muitos equívocos em como as medidas são por eles obtidas na solução, Figura 3.2 (a). Já na SVET, uma confusão freqüente está na forma como se movimenta o eletrodo vibratório,

Figura 3.2 (b). O micro-eletrodo sem vibrar está numa posição fixa com relação à superfície, determinada antes do início do ensaio. Quando o fazemos vibrar ele irá subir e descer uma pequena distância com relação à posição inicial, Figura 3.2 (b). Se a posição inicial for de 100 μm e a amplitude de vibração for de 10 μm , o micro-eletrodo irá deslocar-se 10 μm para cima e 10 μm para baixo. Assim, as posições que ele atinge serão 90 μm e 110 μm e o sistema irá medir uma d.d.p. que se estabelece entre duas posições distantes por 20 μm (Bastos, 2007).

Nos dois casos, a diferença de potencial medida entre os dois micro-eletrodos é relacionada com a corrente iônica local por meio da equação:

$$\Delta V = I\rho/2\pi d \quad (1)$$

Onde:

ΔV é o potencial medido;

I é a intensidade de corrente;

ρ é a resistividade da solução e

d é a distância do eletrodo vibrante e à fonte de corrente, definida como um dos parâmetros antes do início das medições.

A conversão entre o potencial medido e as correntes em solução é feita por uma rotina de calibração utilizando uma fonte pontual de corrente que fornece uma corrente conhecida a uma distância conhecida. A corrente assim medida é dada por:

$$i = I/4\pi r^2 \quad (2)$$

Onde i é a densidade de corrente que se mede a uma distância r da fonte pontual que gera uma corrente I . (Bastos, 2005; 2002). Esta calibração é válida para a solução usada enquanto não se alterarem os micro-eletrodos, a frequência e a amplitude da vibração. Em trabalhos publicados por Isaacs (1990; 1991), é descrita a relação da corrente medida em solução com o potencial e corrente existentes na superfície metálica em corrosão.

Figura 3.1 – Representação esquemática: (a) SRET; (b) SVET (Bastos, 2005).

Figura 3.2 – Representação esquemática do movimento do micro-eletrodo vibrante da SVET comparado ao da SRET. (Bastos, 2007).

Resumidamente, a SVET mede o campo elétrico gerado pelos gradientes de concentração gerados pelas alterações na superfície em corrosão. Os valores de d.d.p. obtidos são convertidos, pela Lei de Ohm, em densidades de correntes locais, à medida que o eletrodo vibrante varre a superfície da amostra num plano paralelo à mesma. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas características dos processos que ocorrem na superfície.

Quando consideramos uma superfície em corrosão, teremos zonas onde ocorre oxidação e outras onde ocorre redução e íons serão dispostos na solução. Serão formadas linhas de corrente e linhas de equipotencial, como ilustra a Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema com linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução, a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica (Bastos, 2002).

A técnica posteriormente considera a superfície como sendo constituída de uma malha de quadrados, do centro dos quais existe um ponto de onde emerge ou imerge uma corrente elétrica. Assim, para estudos de corrosão é possível detectar correntes da ordem de nanoampéres referentes às alterações na superfície tão logo estas se iniciem, além de associar as respostas obtidas às regiões, de pequenas dimensões, onde estes processos ocorrem.

Novamente sobre o uso da SVET no estudo da AA2024-T3, Aldykewicz et al. (1995) estudaram o efeito do cério como inibidor de corrosão desta liga em meio de cloreto. Os autores compararam as respostas obtidas por SVET para pares galvânicos de alumínio e cobre com as obtidas para a liga AA2024-T3. Aldykewicz et al. (1995) concluíram que o efeito inibidor da corrosão está associado à formação de filmes insolúveis ricos em cério sobre os IMs que contêm cobre. Tais filmes bloqueiam a reação catódica de redução de oxigênio e inibem a corrosão das ligas de alumínio-cobre pela redução da taxa da reação catódica sobre os IMs que contêm cobre e agem como sítios catódicos localizados.

Battocchi et al. (2004) utilizaram um *wire beam electrode* (WBE) para estudo do comportamento de corrosão da AA2024-T3 por SVET. Um WBE é um eletrodo de trabalho formado por vários fios dos materiais que se pretende estudar embutidos em resina, isolados um dos outros. O princípio deste tipo de eletrodo consiste em subdividir

uma área contínua da superfície de um metal em pequenas partes e medir as propriedades eletroquímicas de cada parte em relação à outra conectando-as e desconectando-as. O WBE foi primeiramente estudado e descrito por Tan (1998). Em seu estudo, Battocchi et al. (2004) avaliaram, utilizando a SVET, o efeito do par galvânico Al-Cu com o tempo de imersão em solução 0,35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% NaCl. Os autores observaram o comportamento catódico do cobre em relação ao alumínio na primeira hora de imersão e, para tempos mais longos (22 horas), a maior parte dos fios de alumínio apresentaram comportamento passivo. Os autores destacaram baseados na literatura e nos resultados, que inicialmente o Cu e o Al formam um par galvânico onde o cobre é catodicamente protegido e o alumínio conduzido à formação de pites metaestáveis. Eventualmente as ilhas de cobre tornam-se eletricamente isoladas do alumínio e este atinge o potencial passivo. As ilhas de cobre não mais protegidas corroem. Neste mesmo estudo, Battocchi et al. (2004) avaliaram a AA2024-T3 por SVET utilizando um WBE e verificaram o movimento dos sítios ativos gerados pelo cobre disperso na matriz da liga. Os pares localizados Al-Cu e o processo de corrosão geraram passivação em certas posições da superfície acompanhada e ativação em outras. Além disso, consideraram que as diferenças eletroquímicas entre as fases heterogêneas e entre as partículas e a matriz formam uma série de células galvânicas que conduzem ao ataque localizado da liga.

O estudo de Battocchi et al. (2004) mostra ser viável o uso da SVET para estudo da AA2024-T3.

Simões et al. (2007a) avaliaram o efeito de proteção catódica de uma tinta rica em Mg sobre a AA2024-T3. Associando resultados de SVET e SECM os autores concluíram que a SVET pode mostrar a evolução da atividade de pites fornecendo a distribuição espacial das áreas anódicas e catódicas, com o tempo de imersão, sob condições de proteção sacrificial, enquanto o SECM permite detectar indiretamente a atividade catódica sobre os eletrodos, principalmente sobre a reação de redução do oxigênio.

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada - LEIS

A LEIS tem se estabelecido nos últimos anos como uma nova ferramenta para a investigação da corrosão localizada em eletrodos. A técnica se baseia na obtenção da impedância associada a um sítio específico da interface. Esta é calculada como uma relação entre a corrente local, determinada pela queda ôhmica entre dois micro-sensores separados por uma pequena distância e colocados próximos à superfície da amostra, e o

potencial do eletrodo de trabalho, determinado em relação a um eletrodo de referência colocado no interior da solução, ou então em relação ao potencial local, determinado como a queda ôhmica entre o micro-sensor que se encontra próximo à superfície do eletrodo de trabalho e a própria superfície do eletrodo de trabalho. Desta maneira, a medida é baseada em um sistema de cinco eletrodos, sendo os três convencionais, utilizados nas medidas clássicas de EIS, e os dois micro-sensores responsáveis pela determinação da corrente e do potencial local. Entretanto, trabalhos onde foram utilizados sistemas de quatro eletrodos também são encontrados, como o de Philippe et al. (2003), no qual o potencial local era medido em relação ao micro-sensor posicionado mais próximo à superfície do eletrodo de trabalho, o que, segundo os autores, permite a medição do potencial local para uso no cálculo da impedância localizada, e os de Annergren et al. (1997; 1999) onde foi utilizado um fio de Pt que funcionava ao mesmo tempo como referência e como contra-eletrodo.

Como metodologia de funcionamento e de medição da corrente e potencial local, a LEIS é muito similar ao SRET (definido na seção anterior), com a diferença que os sinais de d.d.p. locais, medidos como queda ôhmica são amplificados e enviados para o analisador de respostas em frequência (FRA) para realizar o cálculo da impedância local.

A espectroscopia de impedância eletroquímica localizada, tanto no modo varredura (LEIS – onde se obtém um espectro de impedância em uma faixa de frequência para sítios selecionados) como mapeamento (LEIM – mapeamento por espectroscopia de impedância eletroquímica localizada, onde a superfície é mapeada em uma frequência representativa do fenômeno que se deseja investigar), tem sido empregada principalmente para a avaliação do comportamento eletroquímico de metais revestidos (Philippe et al., 2003; Zou et al., 1997a; Mierisch et al., 1999; Taylor, 2001; Mierisch et al., 2003), havendo poucos trabalhos onde a técnica foi empregada para a avaliação do comportamento eletroquímico de eletrodos sem revestimento (Annergren et al. 1997; Annergren et al. 1999; Lillard et al. 1992; Baril et al. 2003). Isto se deve provavelmente às incertezas associadas à resolução espacial da medida, ou seja, qual a relação entre o tamanho da sonda e a área que está sendo investigada, e, provavelmente, às dificuldades de construção do sistema de bi-eletrodos contendo as micro-sondas que servem para a determinação do potencial e da corrente local.

Annergren et al. (1997; 1999) utilizaram a LEIS e a LEIM para investigar a iniciação da corrosão por pites em uma liga Fe-Cr, adotando um sistema de quatro eletrodos que permitiu obter a impedância com relação a um potencial local. Os autores documentam que a LEIS foi muito mais sensível para detectar a iniciação da corrosão

localizada que a EIS tradicional. Foi verificado também que, na etapa de propagação dos pites, os diagramas obtidos pela LEIS eram bastante similares aos obtidos com a EIS tradicional para o máximo de corrente da curva de polarização anódica, o que foi atribuído à competição entre processos de formação e de dissolução da película passiva (Annergren et al. 1997);. Os diagramas de LEIS também foram bastante sensíveis à variação da resistividade do eletrólito no interior dos pites. Os trabalhos de Annergren et al. (1997,1999) mostram que a LEIS pode ser útil para a investigação dos estágios iniciais da corrosão por pites, para os quais a EIS tradicional não consegue diferenciar a resposta do interior dos mesmos daquela obtida para a liga passiva, bem como para o estudo da progressão dos pites.

Para liga AA2024-T3, a LEIS e a LEIM têm sido empregadas apenas para detectar o início e a progressão da corrosão localizada da liga revestida com revestimento orgânico (Mierisch et al., 1999; Taylor, 2001; Mierisch et al., 2003). Em trabalho realizado por Mierisch e Taylor (2003) foi verificada uma complicada evolução da LEIM com o tempo de contato com diferentes eletrólitos. Os autores levantaram diversas hipóteses que poderiam explicar as variações observadas, indicando que durante os próximos anos dedicarão vários artigos para avaliá-las.

Por ser uma técnica relativamente nova, aspectos como resolução espacial, impedância associada a sensores de reduzidas dimensões, faixa de frequência ideal a ser varrida, influência da posição dos sensores em relação à superfície da amostra, dentre outros, são fatores ainda merecedores de maiores esclarecimentos. Um dos principais problemas diz respeito à diminuição da resolução espacial devido ao espalhamento da corrente a partir da superfície do eletrodo. De acordo com Lillard et al. (1992), os sensores só são capazes de detectar defeitos com dimensões no mínimo iguais às suas, porém, a diminuição excessiva do tamanho dos sensores provoca um aumento na impedância associada aos mesmos. Em estudo publicado por Zou et al. (1997b) foi comparada a diferença de potencial medida entre os dois micro-sensores utilizados nas medidas de impedância localizada sobre um eletrodo de Pt em solução 10 mM de NaCl, com os valores teóricos obtidos a partir de três modelos de fontes de corrente diferentes. Foram avaliadas as influências da distância entre as pontas dos dois micro-sensores, e da distância dos sensores em relação à superfície do eletrodo, sobre a medida da queda ôhmica. Os autores verificaram (Zou et al., 1997b) que quando a distância que separa a extremidade dos sensores é muito inferior ao raio do eletrodo, existe uma variação linear do gradiente de potencial na solução com o afastamento dos sensores da superfície do eletrodo,

constituindo uma condição ideal de medida. Por outro lado, o aumento da distância entre os sensores, apesar de melhorar a aquisição do sinal, provoca um desvio da linearidade, e um distanciamento excessivo dos sensores da superfície do eletrodo faz com que o sensor mais afastado torne-se insensível a qualquer mudança significativa de potencial. Para as condições de distanciamento dos sensores em relação à superfície do eletrodo de trabalho normalmente utilizadas nas medidas de LEIS, verificou-se que a distribuição de potencial nas proximidades da superfície do eletrodo situa-se entre aquelas determinadas teoricamente para o centro de um disco equipotencial e aquelas para o centro de um disco com corrente constante. Para as condições investigadas foi determinado que a distância mínima entre os sensores e a superfície do eletrodo deve ser de 25 μm , acarretando em uma resolução espacial de 30 μm a 40 μm (Zou et al., 1997b), valor semelhante ao determinado por Mierisch et al. (2003), porém inferior ao estimado por Annergren et al. (1999), em trabalho posterior, que ficou entre 5 μm e 10 μm . No que parece ser um dos primeiros trabalhos publicados sobre LEIS, Lillard et al. (1992) reportaram resolução espacial entre 125 μm e 300 μm devido ao tamanho do sensor. Na prática, para minimizar o espalhamento de corrente e aumentar a resolução espacial, utiliza-se eletrólitos com baixa condutividade (Baril et al., 2003).

Recentemente, Bayet et al. (2000) realizaram um estudo comparativo do desempenho e limitações de dois tipos de eletrodos disponíveis para a realização de medidas de impedância localizada, e verificaram que a impedância intrínseca dos sensores é algumas ordens de magnitude inferior à impedância de entrada dos equipamentos tradicionais, não sendo um problema para as medições. Quanto à influência do posicionamento dos sensores sobre a distribuição do potencial, os autores (Bayet et al., 2000) verificaram que isto não é problemático, pois existe um efeito de compensação entre as linhas de potenciais distorcidas em torno do centro dos sensores. Por outro lado, existe uma limitação na faixa de frequência a ser varrida, sendo que na região de altas frequências o limite é determinado por artefatos de natureza elétrica, sendo o mesmo da ordem de 1 kHz; enquanto que na região de baixas frequências a medição é seriamente limitada pelos fenômenos de difusão e as perturbações que os mesmos impõem à distribuição de potencial na interface (Bayet et al., 1999).

Em trabalho recente Jorcin et al. (2006), utilizaram a LEIS para investigar o comportamento de CPE exibido por eletrodos de Al puro e por uma liga de Mg. Através das medidas locais os autores verificaram que o comportamento de CPE exibido pelos

eletrodos macroscópicos de Mg está relacionado à distribuição da resistência em alta frequência associada com a geometria do disco; assim, localmente, a resposta de impedância era caracterizada por um comportamento puramente capacitivo cuja resistência local era influenciada por uma distribuição radial (dependente do posicionamento do bi-eletrodo). Por outro lado, para o Al puro, mesmo as medidas locais apresentaram um comportamento do tipo CPE.

Frateur et al. (2008), verificaram que a geometria da célula pode influenciar de maneira importante as medidas de LEIS, resultando em artefatos na região de altas frequências que podem ocasionar a presença de arcos capacitivos ou indutivos. Segundo os autores, estes artefatos podem ser eliminados se as medidas de impedância local forem realizadas abaixo de certa frequência ou, então, realizando medidas sobre um eletrodo para o qual a distribuição de corrente primária é uniforme. Esta última condição pode ser alcançada se o eletrodo de trabalho estiver em um poço cuja profundidade seja duas vezes maior do que o diâmetro do eletrodo de trabalho. Os autores frisam que ao trabalhar com os eletrodos no poço ocorre uma contribuição ôhmica adicional devido ao eletrólito e que deverá ser levada em conta durante a etapa de análise dos resultados.

Estudos recentes sobre a LEIS envolvem uma série de considerações matemáticas e novas definições sobre as medidas de impedância localizada (Orazem et al., 2006; Huang et al., 2007a, 2007b, 2007c; Frateur et al., 2007; Frateur et al., 2008).

Dentre estes estudos, uma importante contribuição foi dada por Huang et al. (2007a, 2007b, 2007c), utilizando modelamentos matemáticos. Em um de seus trabalhos, Huang et al. (2007a) investigaram a resposta de impedância local e global de um eletrodo idealmente polarizado e apresentaram notações que direcionaram os conceitos de impedância global e local. A principal contribuição deste trabalho foi a definição de outras duas impedâncias locais: a impedância local interfacial e a impedância ôhmica local. Dando continuidade ao estudo da LEIS, Huang et al. (2007b), avaliaram o caso de um eletrodo “blocante” exibir um comportamento local de CPE, os autores exploraram o papel da distribuição de corrente e potencial sobre as respostas de impedância local e global. Huang et al. (2007b) puderam relacionar as respostas de impedância global às respostas de impedância local, e características distintas da impedância global calculada e da resposta de impedância local foram verificadas experimentalmente utilizando carbono vítreo e aço inoxidável como eletrodos. Finalmente, em trabalho correlato, Huang et al. (2007c) investigaram a resposta de impedância global de um eletrodo sob forma de disco sujeito a reações faradaicas. As impedâncias local e global calculadas forneceram informações

sobre a dispersão de frequência associada à geometria do disco. Neste trabalho, enquanto a impedância global calculada exibiu um comportamento puramente capacitivo, a impedância local indicou arcos indutivos na alta frequência e a parte imaginária da impedância ôhmica local era igual a zero, tanto na alta quanto na baixa frequência, onde a impedância local ôhmica tinha caráter puramente resistivo (Huang et al., 2007c). Na região de frequência acima das frequências características para a reação faradaica, a resposta de impedância global teve um caráter de quase-CPE e o coeficiente α do CPE foi uma função da frequência adimensional K e da densidade de corrente de troca.

No que se refere às definições, os três tipos de impedância considerados serão brevemente descritos a seguir (Frateur et al., 2007; Frateur et al., 2008).

Partindo de que a corrente local é obtida, em função da Lei de Ohm, pela equação (3):

$$i_{\text{local}} = \frac{\Delta V_{\text{probe}}(\omega) \kappa}{d} \quad (3)$$

Onde:

i_{local} é a densidade de corrente local

κ é a condutividade do eletrólito

$\Delta V_{\text{probe}}(\omega)$ é a diferença de potencial ac entre as duas pontas do bi-eletrodo

d é a distância entre as duas pontas do bi-eletrodo

Adotando a terminologia de diversos trabalhos de Orazem e colaboradores (Orazem et al., 2006; Huang et al., 2007a, 2007b, 2007c; Frateur et al., 2007; Frateur et al., 2008) as definições de impedância local são:

Impedância local (z): envolve o potencial medido em relação ao eletrodo de referência localizado afastado da superfície do eletrodo.

$$z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \phi_{\text{ref}}}{i_{\text{local}}(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\Delta V_{\text{probe}}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (4)$$

Onde:

$z(\omega)$ é a impedância local

$V(\omega) - \phi_{\text{ref}}$ representa a diferença de potencial ac entre a superfície do eletrodo e o eletrodo de referência no “bulk” da solução.

Impedância interfacial local (z_0): envolve o potencial do eletrodo com referência ao potencial do eletrólito (ϕ_0) medido no limite interior da camada de difusão.

$$z_0(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\phi}_0(\omega)}{i_{\text{local}}(\omega)} = \frac{V(\omega) - \phi_0(\omega)}{\Delta V_{\text{probe}}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (5)$$

Impedância Ôhmica local (z_e): deduzida pela diferença entre a impedância local e a impedância interfacial local, sendo a responsável pelo comportamento indutivo em altas frequências normalmente exibido nas medidas de impedância local.

$$z_e(\omega) = z(\omega) - z_0(\omega) \quad (6)$$

A Figura 3.4 (Frateur et al., 2008).representa esquematicamente as condições de medida de cada uma das impedâncias descritas acima. Já a Figura 3.5, (Taylor, 2001) representa um esquema das linhas equipotencial e o posicionamento da sonda em relação a estas linhas para as medidas consideradas.

Figura 3.4— Representação elétrica equivalente da impedância local (Frateur et al., 2008).

Figura 3.5– Representação do posicionamento da sonda com relação às linhas de equipotencial sobre a superfície do eletrodo (Taylor, 2001).

Considerando os aparatos experimentais disponíveis atualmente, há um equipamento comercial que faz medidas de LEIS e LEIM (mapeamento por espectroscopia de impedância eletroquímica localizada) estas últimas são possíveis, pois o equipamento comercial dispõe de uma mesa de deslocamento nos eixos x, y e z. A sonda utilizada também está disponível comercialmente. Além do aparato comercial pode-se montar em laboratório um sistema para aquisição de dados de LEIS dispondo de um potenciostato, um analisador de resposta de frequências e um amplificador de sinal de corrente. Para este tipo de aparato as medidas são feitas com um bi-eletrodo de platina (sonda) montado em laboratório em um bi-capilar de vidro. Para medidas de LEIM, considerando este último aparato, uma mesa de deslocamento em x, y e z, pode ser acoplada ao sistema.

A Figura 3.6, apresenta os esquemas dos dois aparatos descritos acima. A diferença entre eles é que no sistema comercial não é possível efetuar as medidas de impedância interfacial local, em virtude de uma limitação na resolução. Já o aparato montado em laboratório permite a medida das três formas de impedância local.

Frature et al. (2008) citam que, do ponto de vista prático, não é possível medir o potencial no limite da dupla camada. Assim, a distância entre a sonda e o eletrodo de trabalho, h , deve ser levada em conta. Considerando as definições apresentadas acima, a impedância interfacial local, $z_h(\omega)$, estimada a $y = h$, é obtida utilizando:

$$z_h(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\phi}_h(\omega)}{i_{\text{local}}(\omega)} = \frac{V(\omega) - \phi_h(\omega)}{\Delta V_{\text{probe}}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (7)$$

Onde $V(\omega) - \phi_h$ representa a diferença de potencial ac entre a superfície do eletrodo e a extremidade do bi-eletrodo mais próxima da superfície, localizada a uma distância $y = h$ da superfície do eletrodo. E, a impedância Ôhmica local, $z_{e,h}$, pode então ser deduzida pelo cálculo da diferença entre a impedância local e a impedância local interfacial:

$$z_{e,h}(\omega) = z(\omega) - z_h(\omega) \quad (8)$$

Partindo das definições acima, e dos trabalhos teóricos de Huang et al. (2007a, 2007b e 2007c), Frature et al. (2007) avaliaram o papel da posição da sonda sobre a superfície do eletrodo, quando são conduzidas as medidas de LEIS. Como conclusões obtiveram que medidas de impedância local e interfacial local em duas alturas sobre a superfície do eletrodo permitiram estimar a impedância ôhmica. Estas observações estavam em excelente acordo com as simulações matemáticas. Além disso, observaram que a diminuição da impedância real local na periferia do disco para $h = 0$ transformava-se em aumento da impedância real local quando a sonda localizava-se sobre a superfície para $h > 0$. Segundo Frature et al. (2007), estes resultados estão de acordo com as observações de Jorcin et al. (2006) e demonstram que a dependência radial da parte real da impedância local, experimentalmente observada, poderia ser atribuída a uma componente radial de densidade de corrente não desprezível, que não foi incluída nas medidas. A impedância local calculada aumentou com o aumento da altura da sonda, mesmo no centro do eletrodo, em virtude da diminuição da densidade de corrente associada à geometria do disco. Este efeito também foi confirmado experimentalmente. Finalizando, Frature et al. (2007), citam que os valores de impedância local não podem ser usados para estimar a área amostrada pelas medidas de LEIS que deve ser determinada pela geometria da sonda e concluem

afirmando que fazendo as considerações corretas para interpretação dos dados obtidos, a LEIS fornece informações *in situ* e de grande utilidade para explorar superfícies heterogêneas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Liga de alumínio AA2024-T3 e alumínio puro

A liga de alumínio AA2024-T3 utilizada nesta tese foi obtida junto a EMBRAER e é de fabricação da ALCOA. A espessura da chapa foi medida em cinco pontos da mesma sendo de $(1,998 \pm 0,005)$ mm.

Amostras do mesmo lote foram utilizadas durante todo o desenvolvimento deste trabalho. A composição da liga foi analisada por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), no Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1. O teor de cobre presente na mesma permite classificá-la como uma liga 2024, uma vez que de acordo com a NBR 6834:2000 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tais ligas devem apresentar teores deste elemento entre 3,8% e 4,9%. Os teores dos demais elementos analisados também se encontram dentro do especificado por esta Norma.

Tabela 4.1 – Composição da liga de AA2024-T3 utilizada.

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

% de alumínio é o balanço para 100%

O termo T3 indica a classificação da têmpera pela qual a liga passa. De acordo com a NBR 6835 (ABNT), o “T” significa que a liga foi tratada termicamente e o “3” indica a seqüência específica de tratamentos. Resumidamente, o processo metalúrgico ao qual a liga foi submetida é o seguinte (Smith, 1998):

- ✓ Solubilização: a liga obtida por fundição ou trabalho mecânico é aquecida e mantida a uma temperatura na qual se forma uma estrutura uniforme de solução sólida;
- ✓ Resfriamento e cristalização: a liga é rapidamente resfriada até uma temperatura mais baixa, normalmente a temperatura ambiente, sendo em geral utilizada água como meio de resfriamento;
- ✓ Envelhecimento controlado: esta etapa é necessária para que se formem precipitados finamente dispersos, que vão conferir à liga resistência mecânica.

Para os ensaios de SVET também foi utilizado alumínio com 99% de pureza, espessura de 1 mm, adquirido da Goodfellow sob o código Al000700¹ e, para os ensaios eletroquímicos e de LEIS, foi utilizado alumínio com 99,99% de pureza adquirido do mesmo fornecedor.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semiquantitativa por energia dispersiva de raios-X (EDS), corpos-de-prova (CPs) foram preparados com dimensões de no máximo 15 mm x 20 mm.

Antes das análises por MEV e EDS os CPs eram lixados e polidos, sendo utilizada a seqüência de lixas: #320, #600, (grão de óxido de alumínio) e #1200 e/ou P4000 (grão de carbeto de silício)². Entre passagem de uma lixa para outra era feita lavagem das amostras com água para remoção dos grãos mais grossos. Ao concluir a seqüência de lixas, os CPs eram imersos em água deionizada e limpos em banho ultrassônico, por um período de 10 minutos. Ao final, eram retirados, enxaguados com água destilada, etanol, secados com ar quente e polidos com pasta ou suspensão de diamante de 3 μm e 1 μm . Água

---

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

² O uso de lixas de óxido de alumínio só foi possível em virtude de o acabamento ter sido feito com carbeto de silício e pastas de diamante. Caso o preparo seja interrompido no lixamento, aconselha-se o uso de lixas de carbeto de silício para todo o preparo. A lixa P4000 possui grão de carbeto de silício com granulometria de 5 μm .

destilada era utilizada como lubrificante e em alguns casos foi utilizado etanol como lubrificante. Após cada etapa do polimento com diamante o mesmo procedimento de limpeza utilizado após o lixamento era empregado. Depois de polidos os CPs eram armazenados em dessecador até a sua utilização.

A etapa de preparo metalográfico dos CPs pode influenciar nos resultados semiquantitativos obtidos por EDS, uma vez que os IMs presentes na liga podem sofrer dissolução durante esta etapa. Há na literatura um estudo sobre a influência negativa do uso de acetona no preparo da liga AA2024-T3 (Kagwade et al., 2000). Os autores citam que a exposição da liga à acetona na presença de luz ambiente e vapor d'água com cloretos, leva à corrosão por pite com a formação de acetato de alumínio, cobre metálico e cloreto de cobre como produtos de corrosão (Kagwade et al., 2000). Quanto ao uso de etanol e água destilada, nenhuma restrição é citada. Porém, notou-se que as etapas de preparo devem ser as mais curtas possíveis para evitar corrosão.

As observações da morfologia e avaliação da composição dos IMs presentes na liga AA2024-T3 foram realizadas após exposição a três concentrações de solução de cloreto de sódio:

- ✓ NaCl 0,6 mol . L⁻¹ (3,5%);
- ✓ NaCl 0,01 mol . L⁻¹ e
- ✓ NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

Para tal, os CPs tiveram regiões pré-selecionadas analisadas, antes e após a imersão em solução de cloreto de sódio, por diferentes tempos de imersão.

Observações também foram realizadas em quatro CPs polidos após polarização anódica e catódica como descrito a seguir:

- ✓ CP polarizado anodicamente, em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹ a um potencial de – 450 mV/ECS por um período de 2 minutos, observado por MEV e novamente polarizado por 3 minutos a um potencial de –400 mV/ECS, totalizando de 5 minutos de polarização, e observado por MEV. Estes potenciais representavam 100 mV/ECS acima do OCP, determinado antes da polarização.
- ✓ CP polarizado catodicamente, em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹ a um potencial de – 800 mV/ECS por um período de 2 minutos, observado por

MEV e novamente polarizado por 3 minutos a um potencial de -800 mV/ECS, totalizando de 5 minutos de polarização, e observado por MEV. Este valor de potencial foi determinado com base nas curvas de polarização catódica da liga AA2024-T3 nesta concentração de NaCl e esta dentro da faixa de potencial em que observa-se densidade de corrente limite nas curvas.

- ✓ CP polarizado anodicamente, em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a um potencial de -380 mV/ECS por um período de 2 minutos e observado por MEV. Estes potenciais representavam 100 mV/ECS acima do OCP, determinado antes da polarização.
- ✓ CP polarizado catodicamente, em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a um potencial de -1000 mV/ECS por um período de 2 minutos e observado por MEV. Este valor de potencial foi determinado com base no trabalho de Boisier (2008).

As análises por MEV/EDS foram realizadas utilizando um microscópio Phillips modelo XL-30 equipado com um analisador por energia dispersiva de raios-X (EDAX).

4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios – X (EDS)

A microestrutura da liga também foi caracterizada utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Para as observações utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão HITACHI H-800MT, que apresenta uma resolução linha a linha de $2,04 \text{ \AA}$ e $4,5 \text{ \AA}$. Foi utilizado um potencial de aceleração de 200 kV e um diâmetro de feixe de elétrons de 3 nm .

Para a preparação do CP para observação, cortou-se uma amostra da liga nas dimensões de $1 \times 2 \text{ mm}$ com disco de diamante, que, em seguida, foi desbastada em uma lixa 1200 para produzir uma espessura de aproximadamente $150 \text{ }\mu\text{m}$. Após o desbaste, cortou-se uma área circular como mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Etapas de corte para obtenção do CP para análise por TEM.

A amostra circular foi então desbastada, por polimento de ambas as faces, de 150 μm até 80 μm . Este procedimento foi realizado aderindo à amostra (com uma cera especial) um suporte de aço inoxidável para sua melhor manipulação. Uma vez polidas ambas as faces, foi feito um polimento no centro da amostra de forma a obter-se uma região côncava com espessura final de 30 μm .

Finalmente, a amostra foi colocada em um afinador iônico (GATAN 691-2) para que fosse feito um orifício no centro desta região côncava, concluindo o preparo do CP. Nas análises por TEM, as observações são feitas nas bordas deste orifício onde a espessura extremamente fina do CP permite a passagem dos elétrons do feixe.

4.2.3 Microscopia interferométrica por mudança de fase (Phase shifting interferometric microscopy – PSIM)

A microscopia interferométrica por mudança de fase (PSIM) foi utilizada para acompanhar a dissolução de IMs específicos após a exposição a $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de dois CPs polidos. O método é baseado na interferometria clássica e consiste na aquisição de quatro imagens da mesma superfície com uma diferença de $\lambda/4$ no comprimento do caminho óptico entre imagens consecutivas (Baril et al., 2001).

Os ensaios foram realizados no CIRIMAT/ENSIACET-Toulouse/França, durante o pós-doutoramento do Prof. Dr Hercílio Gomes de Melo, que gentilmente cedeu os resultados.

4.2.4 Microscopia de força atômica (AFM) – modo contato

Os ensaios de microscopia de força atômica (AFM) foram realizados no modo contato. Neste modo, a ponta do *cantilever* fica em contato direto com a superfície durante o ensaio, permitindo a obtenção de informações sobre a topografia da amostra. A ordem de grandeza da força total agente no AFM de contato é de 10^{-6} N a 10^{-7} N (Salvatori, 2006).

Durante a varredura, a superfície da amostra apresenta diferentes alturas (z), para as diferentes posições x,y , que alteram a deflexão do *cantilever*. Esta deflexão é medida através de um feixe de laser refletido na extremidade do mesmo, chegando até o fotodiodo. Uma vez que a deflexão do *cantilever* deve ser mantida constante, por meio de uma interface com o computador, estas variações são detectadas e são feitas correções na altura para que a deflexão permaneça constante. Os valores (x,y) e as correções em z são armazenados e uma imagem topográfica da amostra é obtida. Este sistema de medida ótica de variações de altura tem sensibilidade para detectar até fração de ângstron.

Para as análises por AFM foram utilizados CPs polidos preparados pelo mesmo procedimento utilizado nas observações por MEV/EDS (item 4.2.1) A avaliação da corrosão foi realizada após imersão em solução de cloreto de sódio em duas concentrações diferentes, como segue:

- ✓ NaCl 0,01 mol.L⁻¹, por uma hora; enxágüe com água deionizada; enxágüe com etanol; secagem com ar quente e análise por AFM de contato. Nova imersão, por uma hora em solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹; enxágüe com água deionizada; enxágüe com etanol; secagem com ar quente e análise por AFM de contato.
- ✓ NaCl 0,6 mol.L⁻¹, por uma hora; enxágüe com água deionizada; enxágüe com etanol; secagem com ar quente e análise por AFM de contato. Nova imersão em solução de NaCl 0,6.mol.L⁻¹, por uma hora; enxágüe com água deionizada; enxágüe com etanol; secagem com ar quente e análise por AFM de contato.

Durante o polimento procurou-se obter uma superfície livre de riscos e o mais plana possível para evitar problemas com o *z range* que é o parâmetro que indica o limite de detecção no eixo z. Nas análises por AFM há uma limitação neste eixo que pode fazer com que a ponta colida ou fique presa, podendo quebrar durante a análise. Além disso, pode gerar artefatos nas imagens obtidas. No caso da AA2024-T3, o cuidado no preparo era extremamente necessário em virtude da diferença de dureza entre a matriz e os IMs presentes, além das regiões com pites gerados após a imersão e o “arrancamento” advindo do processo de laminação da liga. Para minimizar estes problemas, durante o polimento a condição superficial das amostras foi acompanhada no microscópio ótico.

Com o auxílio de um microscópio ótico de aumento fixo (500x), acoplado ao AFM, foi selecionada uma região da superfície dos CPs para o estudo, considerando o preparo metalográfico.

As análises por AFM no modo contato foram conduzidas em um microscópio NanoScope IIIA (Digital Instruments/Veeco), no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

4.2.5 Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de acompanhamento do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão (OCP), a polarização potenciodinâmica anódica e catódica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no modo global foram utilizados. Para a realização destes ensaios, amostras da liga AA2024-T3 e de alumínio puro (99,99%) foram embutidas em resina epóxi e, posteriormente, as superfícies a serem ensaiadas foram submetidas ao mesmo tratamento superficial já descrito para as análises por MEV/EDS.

Todos os ensaios foram realizados usando uma célula convencional com três eletrodos, e as soluções adotadas foram NaCl 0,001 mol .L⁻¹, 0,01 mol .L⁻¹. Uma grade de platina (Pt) foi utilizada como contra-eletródo, tendo sido usado como eletródo de referência o eletródo de calomelano saturado (ECS).

As curvas de polarização catódica e anódica foram obtidas separadamente, a partir do potencial de circuito aberto (OCP), com velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹ após diversos períodos de imersão no eletrólito teste. Para a realização dos experimentos, utilizou-se uma interface eletroquímica Solartron 1287 acoplada a um computador e comandada pelo programa Corrware®. Em todos os casos o experimento era encerrado quando a corrente líquida total atingia 1 mA/cm². A área dos eletrodos de trabalho de AA2024-T3 exposta à solução de ensaio era de 2,01 cm² e dos eletrodos de alumínio 99,99% era de 0,196 cm².

O mesmo conjunto utilizado para obter as curvas de polarização e as medidas de OCP, porém acoplado a um analisador de frequência Solartron modelo 1260, foi empregado para a realização dos experimentos de EIS. Todos os experimentos foram realizados no OCP na faixa de frequência entre 10 kHz e 10 mHz. A amplitude de perturbação empregada foi de 15 mV (rms) com taxa de aquisição de 10 pontos por década logarítmica.

4.2.6 Ensaios com a técnica do Eletrodo Vibratório por Varredura– (SVET)

Os ensaios de SVET foram realizados no Laboratório do Grupo de Estudo de Corrosão e Efeitos Ambientais do Instituto Superior Técnico de Lisboa (GECEA/IST/Lisboa). O equipamento utilizado é composto por um sistema de motores para deslocamento CMC4, um sistema de captura de imagens VZS1, um amplificador e pré-amplificador. Todos os comandos eram controlados pelo *software Automated*

Scanning Electrode Technique - ASET 2.0. Os eletrodos utilizados nas medições eram de aço inoxidável e eram platinizados antes de cada medição.

A Figura 4.2 apresenta fotos e a descrição do sistema utilizado naquele laboratório, e a Figura 4.3, um esquema da interação dos dispositivos (Bastos, 2002).

1. tela do computador
2. monitor de vídeo
3. CPU
4. multímetro
5. amplificador para SIET/SVP
6. controlador dos motores
7. amplificador da SVET
8. osciloscópio
9. fonte de luz
10. gerador de ondas
11. potenciostato
12. câmara de vídeo CCD
13. motores
14. pré-amplificador
15. porta-amostra
16. sonda de calibração
17. mesa suspensa
18. gaiola de Faraday
19. nobreak

Figura 4.2 – Imagem do sistema utilizado para os ensaios de SVET (Bastos, 2002).

Figura 4.3 – Esquema da interação entre os dispositivos para aquisição de dados do SVET (Bastos, 2002).

Nos ensaios de SVET é necessário utilizar amostras embutidas em resina, permitindo assim o ajuste ao porta-amostras do equipamento. Nesta tese, dois tipos de eletrodo de trabalho foram preparados:

- ✓ liga AA2024-T3;
- ✓ liga AA2024-T3 acoplada a Al 99%, para estudo de pares galvânicos.

O eletrodo de AA2024-T3 foi preparado cortando e embutindo amostras de forma a ter-se uma área exposta com dimensões de aproximadamente 1 mm de largura x 2 mm de comprimento. A varredura era efetuada sobre o eletrodo e sobre a resina, totalizando uma área varrida de $(3 \times 4) \text{ mm}^2$ com a obtenção de mapas com 31 x 41 pontos. A varredura sobre a resina tinha por objetivo detectar o zero de corrente na escala de leituras. Um esquema do eletrodo é apresentado na Figura 4.4.

Para estudo dos pares galvânicos, amostras da liga AA2024-T3 e do Al 99%, com aproximadamente 10 mm de comprimento foram cortadas e embutidas em resina epóxi. Fios de cobre foram conectados aos dois metais permitindo o acoplamento e desacoplamento galvânico destes durante as varreduras. O esquema do eletrodo utilizado para os ensaios do par galvânico é apresentado na Figura 4.5.

No caso do par galvânico, uma vez que as espessuras dos metais eram diferentes (AA2024-T3 com $1,998 \pm 0,005 \text{ mm}$ e Al 99% com 1 mm), foi necessário o ajuste destas áreas, o que foi realizado cobrindo os metais com fita adesiva, de forma a ter-se áreas expostas equivalentes para os dois materiais do par. Assim como para o eletrodo

anterior, parte da leitura foi feita na região fora dos metais, neste caso sobre a fita adesiva, para detecção do zero da corrente. A área total varrida nos ensaios com o par foi sempre de $(4 \times 4) \text{ mm}^2$, e os mapas obtidos com 41×41 pontos.

Figura 4.4 – Esquema de montagem dos eletrodos de trabalho de AA2024-T3 utilizados para os ensaios de SVET. O quadrado indica toda região da varredura $(3 \times 4) \text{ mm}^2$ e a área exposta do metal era de $(1 \times 2) \text{ mm}^2$. O esquema não está em escala.

Figura 4.5 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho de AA2024-T3 e Al 99%, utilizado nos ensaios com SVET: (a) vista superior dos metais embutidos em resina antes de delimitada a área de ensaio; (b) vista superior e detalhe da área dos metais delimitada com fita adesiva, $(2 \times 2) \text{ mm}^2$, e da área varrida, $(4 \times 4) \text{ mm}^2$. O esquema não está em escala.

Nas Figuras, 4.4 e 4.5, a área varrida para obtenção dos mapas está representada pelos quadros, porém não estão representadas em escala.

Conforme citado anteriormente, os mapas de SVET descrevem uma malha de quadrados no centro das quais existe um ponto de onde emerge ou imerge uma corrente elétrica (Bastos, 2002). O número de pontos selecionados para uma varredura em linha determina o número de passos durante esta varredura. Por esse motivo, ao varremos, por exemplo, uma área de $(2 \times 2) \text{ mm}^2$ é conveniente selecionar uma leitura de 21×21 pontos. Já para uma área de $(4 \times 4) \text{ mm}^2$ é conveniente selecionar uma leitura de 41×41 pontos, e assim sucessivamente. Isto facilita conhecer a área dos quadrados de onde estamos obtendo a resposta de corrente que, mantida essa relação, será sempre de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$.

A distância utilizada entre o eletrodo vibrante e a superfície da amostra foi de $200 \mu\text{m}$. Antes do início da varredura, a amostra era nivelada no porta-amostras com o auxílio de um nível de bolha, e o ajuste do foco para aquisição da imagem durante a obtenção dos mapas era feito antes e após a adição do eletrólito.

A superfície de todos os eletrodos foi lixada e polida até acabamento com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$. Ao final do polimento, os eletrodos eram imersos em etanol P.A. e submetidos à limpeza em limpador ultrassônico por um período de 10 minutos, quando eram retirados e secados com ar comprimido. Após o polimento e secagem, a zona a ser estudada era delimitada, como mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5.

Figura 4.6 – Imagem de uma amostra já posicionada para análise com SVET. Observa-se o eletrodo vibrante, o eletrodo de referência e contra eletrodo, além do reservatório delimitado com fita adesiva (Bastos, 2002).

O reservatório para adição da solução era montado contornando a resina utilizada como suporte para as amostras, com fita adesiva, como ilustra a Figura 4.6. O

volume da solução neste reservatório era de cerca de 8 mL. Nesta mesma Figura é possível observar o eletrodo vibrante, o eletrodo de referência e o contra eletrodo (Bastos, 2002).

Os tipos de eletrodos utilizados na SVET são os de platina/irídio, tungstênio e aço inoxidável, sendo deste último material os que foram utilizados para os ensaios.

Independente do material do eletrodo utilizado é necessário platinizá-lo para realização dos ensaios. Como rotina de trabalho, antes do início da obtenção de uma série de mapas, o eletrodo era platinizado. A solução de platinização era composta de:

- 0,2 mL de solução a 1% de $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acetato de chumbo trihidratado);
- 2,0 mL de solução a 10% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hexacloreto de platina) e
- 18 mL de água deionizada.

O eletrólito utilizado para os estudos foi cloreto de sódio $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ com condutividade de $(11,63 \times 10^{-5} \pm 0,48 \times 10^{-5}) \text{ S/cm}$ e resistividade de $(8607,81 \pm 365,06) \Omega/\text{cm}$. O valor da resistividade do eletrólito era informado ao *software* antes do início dos ensaios. O eletrólito foi escolhido em função de sua baixa agressividade de maneira a avaliar as respostas da superfície desde o início dos processos de corrosão. Para avaliação do erro de leitura do eletrodo vibratório, cinco mapas foram obtidos fazendo a varredura sobre a resina polida utilizada para preparo dos eletrodos de trabalho. As varreduras foram feitas considerando uma altura de $200 \mu\text{m}$, entre a amostra e o eletrodo vibrante, tendo sido obtidas leituras em 21 linhas de 21 pontos por linha. Estes mapas foram chamados de “brancos”.

4.2.7 Montagem do aparato para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS), utilizando um sistema de bi-eletrodos

4.2.7.1 Montagem do sistema

Para os ensaios de LEIS foi montado um aparato experimental composto por:

- ✓ Potenciostato Solartron SL 1287
- ✓ Analisador de resposta de frequência (FRA) Solartron SL 1260
- ✓ Amplificador diferencial de resposta de potencial e corrente (SRS)
- ✓ Sistema de bi-eletrodos de Pt montado em bi-capilar de vidro.

Uma representação esquemática da montagem do sistema pode ser observada na Figura 4.7. Observa-se nesta Figura a ausência do sistema de deslocamento apresentado na Figura 3.6, item 3.5.2, da revisão da literatura, pois o sistema montado para esta tese inicialmente considerou as medidas de LEIS sem o sistema de deslocamento, sendo que no futuro o sistema, já disponível, será acoplado. Para a medição do potencial local mede-se a diferença de potencial, como queda ôhmica, entre a ponta do bi-eletrodo que se encontra mais próxima da superfície do eletrodo de trabalho e o próprio eletrodo de trabalho. Por sua vez, a corrente local é medida como a queda ôhmica entre as duas pontas do bi-eletrodo. No procedimento de medida, tanto a corrente como o potencial local são processados em amplificadores diferenciais. Após medição, o sinal amplificado é enviado para o FRA e a impedância local calculada como uma relação entre o potencial e a corrente local.

Figura 4.7 – Representação esquemática do sistema utilizado para realização das medidas de LEIS.

Como descrito na revisão da literatura, para o cálculo do verdadeiro valor da impedância, necessita-se conhecer a distância entre as duas pontas do bi-eletrodo assim como a resistividade do eletrólito. De posse destes valores, a impedância, em $\Omega \cdot \text{cm}^2$ é

calculada utilizando as relações de (3) a (8), item 3.5.2, também descritas na revisão da literatura. Devido ao fato dos resultados apresentados neste trabalho serem preliminares e pelo interesse maior ser na validação do sistema, esta correção não foi realizada para os diagramas que serão apresentados.

4.2.7.2 Descrição da célula eletroquímica utilizada para a execução dos experimentos de LEIS

A célula utilizada para os ensaios de LEIS, representada nas Figuras 4.8 e 4.9, foi desenvolvida de forma a adequar-se às necessidades do sistema apresentado no item 4.2.7.1. Esta célula é composta por uma cuba com dimensões de 132 mm x 116 mm x 56 mm e foi fabricada com chapas de acrílico com espessura de aproximadamente 10 mm. A capacidade da cuba é para um volume de cerca de 750 mL. Os três “pés” da célula são de Teflon™ e são reguláveis permitindo assim o nivelamento da amostra e ajuste da altura da célula para execução dos ensaios. Além disso, na fase de utilização da mesa de deslocamento (etapa não realizada nesta tese), a célula poderá ser fixada por meio de pinos, sempre na mesma posição, para que sejam executadas varreduras em áreas pré-determinadas. Ou seja, da maneira como a célula foi concebida, diagramas em um mesmo local poderão ser obtidos, mesmo após a desmontagem total do sistema, desde que a posição da mesa de deslocamento seja mantida constante.

O porta-amostras é fixado à cuba em sua parte central e a posição do mesmo é determinada por “guias” presentes na cuba e no porta-amostras. As “guias” estão indicadas nas Figuras 4.8 e 4.9 por G1.

Figura 4.8 – Célula eletroquímica utilizada para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).

Figura 4.9 – Porta-amostras para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).

A Figura 4.9 apresenta o detalhamento do porta-amostras, também fabricado em acrílico. Nesta Figura é possível observar dois o-rings: um externo e outro interno. O

interno auxilia no ajuste do eletrodo de trabalho ao porta-amstras e na vedação. Já o externo, auxilia no ajuste do porta-amstras à cuba e na vedação. Ainda na Figura 4.9, nota-se a “guia” G1, do porta-amstras, para posicionamento do mesmo à G1 da cuba (Figura 4.8) e a “guia” G2, localizada na parte interna do porta-amstras, para posicionamento da amostra a ser analisada.

Durante a realização das medidas, o contato elétrico da amostra com os equipamentos é feito por intermédio de um pino de cobre, composto de duas partes independentes: uma haste que passa pela parte central interna do porta-amstras e uma cabeça, ambos indicados na Figura 4.9. A haste é rosqueada comprimindo uma mola, também posicionada na parte central interna. Esta mola, ao ser comprimida, pressiona a cabeça do pino através de um orifício aberto na resina na qual a amostra foi embutida, até tocá-la. Assim, para utilização da célula aqui descrita, as amostras devem ser embutidas e dois orifícios devem ser abertos na parte inferior da resina utilizada para embutimento, como mostra a Figura 4.10. O orifício da lateral é para ajuste da amostra à “guia” G2 do porta-amstras. Já o orifício central, é utilizado para contato elétrico da amostra.

Figura 4.10 – Amostra embutida e preparada para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS).

4.2.7.3 Preparo dos bi-eletrodos

Para confecção dos bi-eletrodos utilizados para os ensaios de LEIS, fios de platina pura com diâmetro de 40 μm foram adquiridos. Este foi o menor diâmetro de fio possível de se adquirir no mercado nacional. Nesta fase de montagem e validação do sistema, isto não foi um problema, uma vez que, trabalhos consultados na literatura (Orazem et al., 2007; Frateur et al., 2008) utilizaram fios com o mesmo diâmetro. A Figura 4.11 apresenta fotografias obtidas com câmara digital de um bi-eletrodo preparado para os ensaios de LEIS. Nos detalhes da Figura, pode-se observar a extremidade do bi-eletrodo pronto e as extremidades dos fios de platina, depois de lixados com lixa de carbeto de silício # 1200, antes da platinização, e após a platinização.

Figura 4.11 – Fotografia de um bi-eletrodo utilizado nos ensaios de LEIS. Os detalhes indicam as extremidades dos fios de platina, antes e após a platinização.

O bi-eletrodo apresentado na Figura 4.11, assim como todos os demais utilizados no decorrer do trabalho, foi preparado em nossos laboratórios. Primeiramente, um capilar de vidro tipo “theta” tinha a extremidade dobrada em um ângulo de aproximadamente 90°, por aquecimento ao fogo. Para dar resistência mecânica durante a execução dos ensaios e auxiliar nas etapas seguintes de construção, depois de dobrado, o capilar era introduzido em uma ponta de pipeta e preso na extremidade desta com resina epóxi de cura rápida. Como etapa subsequente, fios de cobre eram introduzidos em cada um dos orifícios do capilar e na extremidade inferior de cada um desses fios era amarrado um fio de platina de 40 μm . Puxando cuidadosamente a extremidade superior do fio de cobre, o fio de platina era introduzido dentro do capilar. O contato elétrico entre a extremidade superior do fio de cobre e a extremidade inferior do fio de platina era testado

com multímetro. Cada uma das extremidades superiores dos fios de cobre era presa a outro fio de cobre, este encapado, por meio do qual era feita a ligação do bi-eletrodo com o sistema para ensaios de LEIS. Após esta etapa, o contato elétrico era testado novamente.

O passo seguinte na construção do bi-eletrodo era a vedação/selagem do capilar com resina, para expor somente a extremidade dos fios de platina. Esta vedação era feita succionando resina de cura a frio através dos orifícios do capilar “theta”, até preencher a ponta da pipeta. Após a cura da resina, a extremidade do bi-eletrodo era lixada com lixa # 400 até exposição das extremidades dos fios de platina. Novamente o contato elétrico era verificado e as extremidades dos fios identificadas como:

- “perto” – extremidade posicionada próxima ao eletrodo de trabalho durante as medidas de LEIS;
- “longe” – extremidade posicionada mais afastada do eletrodo de trabalho durante as medidas.

Esta identificação é de extrema importância para conexão do bi-eletrodo ao sistema de medidas, uma vez que, como já descrito na equação (3), item 3.5.2, o potencial local é medido como a queda ôhmica entre a ponta do bi-eletrodo situada próxima à superfície do eletrodo de trabalho (ponta “perto”) e o próprio eletrodo de trabalho, enquanto a corrente local é medida como a queda ôhmica entre a ponta do bi-eletrodo que se encontra mais afastada da superfície do eletrodo (ponta “longe”) e a que se encontra mais próxima (ponta “perto”). A Figura 4.12 mostra uma representação esquemática de como devem ser feitas as conexões entre o bi-eletrodo e o amplificador diferencial.

Figura 4.12 – Fotografia do sistema utilizado e esquema das conexões da célula ao amplificador.

Alguns cuidados devem ser tomados durante a construção dos bi-eletrodos:

- ✓ ao se dobrar o capilar “theta” deve-se garantir que a ponta deste ficará posicionada de forma que, ao se passar os fios de platina, as suas pontas estarão uma superior a outra, como mostra o detalhe das extremidades do bi-eletrodo pronto na Figura 4.11;

- ✓ mesmo sendo verificado o contato elétrico durante todo o procedimento anterior à vedação, este pode ser perdido ao se succionar a resina para dentro do capilar e o problema só será detectado quando o bi-eletrodo estiver pronto. Portanto, é de extrema importância avaliar se existe contato elétrico entre as extremidades de cada um dos eletrodos após o término da construção dos mesmos;
- ✓ deve-se verificar se os fios utilizados não estão em contato na parte interna do bi-eletrodo;
- ✓ o uso da lixa # 400 deve ser somente na etapa de construção do bi-eletrodo para remoção do excesso de resina. Para a etapa anterior a platinização deve ser utilizada lixa # 1200.

Uma vez prontos, os bi-eletrodos eram platinizados antes da realização dos ensaios de LEIS. Esta etapa era realizada sempre que uma nova série de experimentos ia ser iniciada. Para tal, as pontas polidas dos bi-eletrodos eram imersas em uma solução aquosa a 1% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hexacloreto de platina). e a platinização realizada com auxílio de uma fonte de potencial, por meio da qual era aplicado um potencial de 1,5 V, utilizando uma pilha alcalina de 1,5 V ou por polarização galvanostática do bi-eletrodo aplicando uma corrente de - 0,1 A/cm². O tempo para a platinização foi estabelecido em 10 minutos. Quanto à solução de platinização, esta foi também utilizada por Zou et al. (1997b) e segundo estes autores a platinização dos bi-eletrodos deve ser feita para reduzir a impedância interfacial. Os procedimentos de platinização foram alvo de avaliação e serão discutidos no capítulo de resultados e discussões.

4.2.7.4 Validação do sistema

Para os ensaios de validação do sistema, a célula era montada e o bi-eletrodo e eletrodo de referência eram posicionados como mostram as fotos da Figura 4.13.

Figura 4.13 – Fotografia da montagem da célula eletroquímica para execução dos ensaios de LEIS.

A validação consistiu de:

- avaliação dos bi-eletrodos e dos procedimentos de platinização;
- avaliação das respostas de amplificação do sinal de potencial e do sinal de corrente pelo amplificador;
- calibração com solução ferri-ferro para comparação com a validação para sistemas de LEIS apresentados na literatura;
- avaliação das respostas para AA2024-T3, em solução de cloreto, em diferentes regiões da superfície do eletrodo;
- avaliação das respostas para Al puro, em solução de cloreto;
- avaliação das respostas para uma posição fixa do bi-eletrodo sobre AA2024-T3, em função do tempo de imersão em solução de cloreto;
- avaliação das respostas para AA2024-T3, em solução de cloreto, após introdução de um defeito;

- avaliação das respostas para a liga AA2024-T3 com revestimento bis-trietóxisililetano (BTSE);
- comparação das respostas de impedância global e local.

Tendo em vista que todos os dados da validação, incluindo aqueles definidos como parâmetros finais para utilização do sistema, foram sendo obtidos como parte experimental desta tese, os itens acima citados serão descritos no capítulo resultados e discussões.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios – x (EDS)

5.1.1 Determinação dos tipos de precipitados presentes na liga AA2024-T3 em estudo

Em todos os CPs avaliados foram encontrados apenas dois tipos de precipitados com dimensões micrométricas, tendo sido identificados como Al-Cu-Mg e Al-Cu-Mn-Fe-(Si), o que corresponde aos dois principais tipos de IMs presentes nas ligas 2024 (Campestrini et al., 2004; Zhu e Ooij, 2003). Em concordância com a literatura (Buchheit et al., 1997; Blanc et al., 1997; Guillaumin, e Mankowski, 1998; Liao et al., 1998; Schmutz e Franke, 1998a; Campestrini et al., 2004), os precipitados de Al-Cu-Mg apresentavam dimensões em torno de 5 μm , no máximo, e formato arredondado, diferentemente dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) que possuíam dimensões variadas, muitas vezes acima de 5 μm e com formato bastante irregular. O mapeamento superficial por EDS mostrou que a fração da área recoberta com IMs era de aproximadamente 4%, maior, portanto, do que aquela relatada por Buchheit de 2,6 % (Buchheit et al., 1997). A Tabela 5.1 apresenta a composição atômica média destes IMs e os desvios-padrão associados com cada um dos elementos, entre parêntesis encontram-se indicados o número de IMs analisados para cada tipo de IMs.

A morfologia e a distribuição destes precipitados, na amostra em estudo, podem ser observadas na Figura 5.1. As imagens se referem a quatro CPs diferentes. Nota-se na Figura 5.1 que os IMs podem se apresentar tanto agrupados como isolados (Liao et al., 1998; Obispo et al., 2000). Este tipo de distribuição é observado para IMs compostos por Al-Cu-Mg e para aqueles compostos por Al-Cu-Mn-Fe-(Si) como indicado nos detalhes da Figura 5.1. Observou-se também, para todas as amostras analisadas, que dificilmente a superfície apresentava regiões onde os IMs estavam ausentes. Ainda na Figura 5.1 é possível observar pontos negros que são defeitos na superfície da liga e

surtem durante a laminação da liga em virtude do “arrancamento” de IMs durante o processo.

Tabela 5.1 – Composição atômica média dos IMs, obtida por EDS, e desvios-padrão associados a cada um dos elementos. Entre parêntesis se encontra indicado o número de partículas analisadas em cada caso.

Al-Cu-Mg (49)			Al-Cu-Fe-Mn-(Si) (12)		
Elemento	At %	Desvio-Padrão	Elemento	At %	Desvio-Padrão
Al	60,11	5,25	Al	76,51	2,93
Cu	19,49	2,15	Cu	12,99	3,30
Mg	20,40	3,22	Fe	5,63	1,43
			Mn	4,36	1,70
			Si*	0,51	0,19

* Algumas partículas apresentaram teor de Si de 0%.

A Figura 5.2 apresenta em detalhe os dois tipos de IMs presentes e seus respectivos espectros de EDS.

Para facilitar o acompanhamento da evolução da morfologia e composição dos IMs em função do tempo de exposição às soluções de cloreto, estes foram numerados a partir de “1” e esta numeração foi sempre reiniciada para cada concentração de cloreto estudada. Os IMs apresentados nos resultados a seguir, são os mais representativos das respostas obtidas e nem sempre seguirão a seqüência numérica adotada.

Durante a caracterização microestrutural da AA2024-T3 foi observada a necessidade de um cuidado muito especial com o preparo das amostras. Analisando os detalhes dos IMs de Al-Cu-Mg, apresentados na Figura 5.3, é possível notar existência de um processo de corrosão, mesmo antes da imersão em solução de cloreto de sódio. Este processo foi confirmado pelas análises semiquantitativas por EDS, que indicaram valores para o magnésio inferiores aos que vinham sendo encontrados comprovando que houve dissolução desse elemento durante o preparo do CP. Para os IMs de Al-Cu-Mn-Fe, não foi observada alteração. Para minimizar este problema, todas as amostras foram preparadas sempre considerando tempos mínimos durante as etapas de lixamento e polimento e eram sempre secadas com ar quente para evitar o contato prolongado da superfície com a água ou etanol utilizados como lubrificante. Além disso, a utilização de etanol P.A e água deionizada também teve como objetivo evitar esse problema. Ao final do preparo, as

amostras eram sempre armazenadas em dessecador. Estes cuidados minimizavam este problema.

Continua...

continuação.

Figura 5.1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para diferentes amostras do mesmo lote da liga AA2024-T3. Os detalhes indicam as morfologias dos IMs presentes na liga e sua distribuição da superfície.

Figura 5.2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando as morfologias e espectros de EDS típicos para os IMs presentes na liga AA2024-T3 em estudo.

Figura 5.3 – Micrografias de duas regiões de um mesmo CP analisadas antes da imersão em solução de cloreto. Os detalhes indicam a pré-existência de um processo de corrosão advindo da etapa de preparação.

5.1.2 Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mg com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.

Esta primeira série de análises teve por objetivo conhecer o comportamento de corrosão dos IMs presentes, de forma a definir e conduzir as próximas etapas da caracterização.

Após determinados os tipos e a morfologia dos IMs presentes na liga, o comportamento de corrosão dos mesmos foi avaliado após imersão em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹ por períodos de 1 2, 3 e 5 horas de imersão.

Conforme descrito na metodologia, cada um dos quatro CPs preparados foi imerso em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹ por um intervalo de tempo diferente. Este procedimento foi adotado com a finalidade de evitar possíveis interações com o feixe de raios-X que poderia de alguma maneira afetar a reatividade dos intermetálicos, uma vez que tal possibilidade encontra-se documentada na literatura (Schmutz e Frankel, 1998a), assim as partículas consideradas nesta etapa foram submetidas apenas uma vez à radiação antes de entrarem em contato com a solução.

Na Figura 5.4, para 1 hora de imersão em solução de cloreto 0,6 mol.L⁻¹ observa-se a formação de diversos pites na superfície da liga, os quais são atribuídos por Shao et al. (2003), à dissolução das partículas de Al-Cu-Mg (ou fase S) com dimensões inferiores a 1 µm. É possível diferenciar claramente os pontos negros, referentes aos defeitos anteriormente citados, dos pites formados durante a imersão.

Antes da imersão

Após 1 hora de imersão

Figura 5.4 – Micrografias do CP analisado após 1 hora de imersão em NaCl 0,6M.

A Figura 5.5 apresenta uma comparação entre o comportamento de corrosão de IMs da fase S após diferentes tempos de contato com o eletrólito teste. A análise desta Figura mostra que, apesar da maioria dos intermetálicos apresentar um elevado grau de corrosão, existe uma grande variabilidade de comportamento. Por exemplo, enquanto as partículas 11 e 12, Figura 5.5 (a) apresentaram grandes alterações apenas 1 hora após imersão, a partícula 18, Figura 5.5 (c), praticamente não sofreu alterações, mesmo após ter permanecido durante 3 horas em contato com o meio agressivo. Na Figura 5.5 (b) observa-

se também a presença de pequenas partículas em torno dos intermetálicos principais que foram completamente corroídas após duas horas de ensaio. Devido às dimensões reduzidas das mesmas, torna-se impossível a determinação de sua composição, mesmo que aproximada, por EDS, entretanto, supõe-se que as mesmas se tratam de partículas Al_2CuMg que tiveram sua dissolução acelerada por efeito galvânico, ou então partículas Al_2Cu que se destacaram da superfície após dissolução da matriz ao seu redor.

Com o objetivo de avaliar a influência da incidência do feixe de raios X utilizado para as análises EDS sobre a reatividade dos intermetálicos, o CP preparado para o teste de imersão de cinco horas foi retirado ao completar duas horas de imersão para ser reavaliado por MEV. As imagens são apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7. Pode-se observar que a dissolução do precipitado 19 já era evidente com duas horas de imersão em solução de cloreto, porém, as variações nas dimensões deste precipitado ainda não indicavam ataque na matriz, tal ataque só ficou evidente com a análise após cinco horas de imersão. Quanto ao precipitado 20, nenhuma alteração foi observada. Estes resultados são indicativos de que a incidência do feixe de radiações não altera a reatividade dos precipitados.

Figura 5.5 – Micrografias dos corpos-de-prova antes e após 1 hora, 2 horas e 3 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mg em função do tempo de imersão.

Inicial **2 horas de imersão** **5 horas de imersão**

Figura 5.6 – Micrografias de uma mesma região de um corpo-de-prova avaliada antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados em função do tempo de imersão.

Figura 5.7 – Micrografias de um IM de Al-Cu-Mg antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia do IM em função do tempo de imersão.

Com a finalidade de verificar se as alterações de morfologia observadas ocorriam em virtude da dissolução dos IMs, citados na literatura como inicialmente anódicos (Guillaumin e Mankowski, 1998; Blanc et al., 2003; Zhu e Ooij, 2003), ou então, devido ao ataque da matriz ao redor dos mesmos, ou se ambas as fases sofreram algum tipo de corrosão, alguns precipitados tiveram suas dimensões comparadas antes e após a imersão no meio agressivo. Após uma hora de imersão, Figura 5.5 (a) houve redução nas dimensões dos IMs 11 e 12, indicando a dissolução dos mesmos, o mesmo ocorreu com a partícula 14, Figura 5.5 (b). Por outro lado para as partículas 17, Figura 5.5 (c), 19, Figura

5.7 e 16, Figura 5.8 (b), apresentada na página 85, foi observada a corrosão tanto do IM como da matriz ao redor do mesmo.

Suter e Alkire (2001), investigando a dissolução dos IMs Al-Cu-Mg em meios contendo cloretos em diversas concentrações, propuseram que, em condições menos agressivas, inicialmente ocorre a corrosão seletiva do Al e Mg presentes nas extremidades destes precipitados, criando uma região mais nobre e formando uma micro-fresta entre a matriz e o precipitado. Por efeito galvânico, um pite teria origem em virtude da dissolução da região da matriz adjacente à região enriquecida em Cu. Já em condições mais agressivas, ocorreria a dissolução acentuada do precipitado com a corrosão progredindo sob o mesmo. Considerando que estes autores (Suter e Alkire, 2001), estudaram soluções de NaCl entre 0,01 M e 1 M, as condições aqui utilizadas poderiam ser consideradas agressivas (NaCl 0,6 M) e a explicação para a região escura ao redor dos precipitados de Al-Cu-Mg, seria a dissolução acentuada e formação de pites sob os mesmos. Por sua vez, Guillaumin e Mankowski (1998), trabalhando com solução de NaCl 1 M, também atribuíram a dissolução local da matriz ao redor da fase S (Al-Cu-Mg) ao efeito galvânico, entretanto, para estes autores, o efeito seria ocasionado pela presença nas proximidades das partículas de uma região de matriz livre de dispersóides, localizada entre o precipitado enriquecido em Cu e o resto da matriz, a qual se comportaria anodicamente em relação tanto ao intermetálico como à matriz. Como para alguns dos IMs analisados em nosso estudo detectou-se a dissolução do precipitado e da matriz, e as condições de ensaio podem ser consideradas como próximas às utilizadas por Guillaumin e Mankowski (1998), o mecanismo proposto por estes autores também pode ser validado.

5.1.3 Avaliação da variação da composição dos intermetálicos Al-Cu-Mg com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹

Além da avaliação da morfologia, os IMs Al-Cu-Mg apresentados nas Figuras 5.5, 5.7 e 5.8 também tiveram sua composição determinada semiquantitativamente por EDS, antes e após os ensaios de imersão. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Comparando os resultados da Tabela 5.2 com as imagens apresentadas nas diferentes Figuras, nota-se que para os precipitados atacados: 11, 14 e 17 (Figura 5.5), 19 (Figura 5.7) e 16 (Figura 5.8), as concentrações de Mg, inicialmente entre 15% e 23%, foram reduzidas a valores entre 1,5% e 3,7%, mostrando um forte ataque seletivo deste elemento. Entretanto, esta perda não ocorreu nem com a mesma intensidade para todos os

IMs, nem após o mesmo tempo de imersão, e nem levou a uma mesma resposta na variação da morfologia das partículas, sendo que, como já citado, certos precipitados permaneceram inalterados durante o período de teste: 12, 15, 18 (Figura 5.5) e 20 (Figura 5.7). Alguns autores (Schmutz e Frankel, 1998a; Campestrini et al., 2004; Suter e Alkire, 2001) atribuem este comportamento à presença de um filme superficial que, enquanto presente, retarda a corrosão das partículas Al-Cu-Mg. Desta forma, o tempo para início da dissolução das partículas estaria relacionado à espessura do filme presente, quanto mais espesso maior o tempo para início da dissolução (Suter e Alkire, 2001). Evidências a respeito da presença deste filme já foram obtidas por Guillaumin et al. (2001) usando espectroscopia Auger e já foi abordado na revisão de literatura. De maneira geral os resultados semiquantitativos de EDS mostram também que ocorre aumento na concentração de Cu e diminuição na concentração de Al dos precipitados, sendo este aumento e diminuição mais acentuados para os precipitados 14 e 19, onde a perda do Mg foi maior. Isto nos permite supor que o ataque seletivo do alumínio no interior do intermetálico aumenta com a diminuição do teor de Mg.

Para os precipitados em que pouca alteração (13) ou nenhuma alteração foi observada (12, 15, 18 e 20), tanto na morfologia quanto na composição, as análises por EDS também foram realizadas desconsiderando o Al do precipitado, pois poderia estar ocorrendo interferência da matriz. Desta forma, foi possível perceber perda de Mg e enriquecimento em Cu para os mesmos 13, 15 e 18.

Ao analisarmos a composição do precipitado 19, Tabela 5.3, desde a condição inicial, após 2 horas de imersão, e ao final de 5 horas de imersão, observou-se redução acentuada do Mg, de aproximadamente 21% para 2%, aumento do Cu e diminuição do Al. Estes resultados de EDS estão de acordo com a evolução da morfologia do precipitado, acompanhada por MEV, onde se nota que o ataque do precipitado foi acentuado com o tempo de imersão. Ao final do período de 5 horas, o precipitado apresentava um aspecto pulverulento, trincado, e partículas pequenas presentes sobre o mesmo podem ser indícios de redeposição de Cu (Zhu e Ooij, 2003). Os resultados de EDS referentes ao precipitado 20, Tabela 5.3, indicam que nenhuma alteração ocorreu até 5 horas de imersão.

A Tabela 5.3 apresenta também a quantificação do pico de oxigênio para alguns dos IMs 19 e 20. No primeiro deles, observa-se a presença do oxigênio já após 2 horas de ensaio, quando o mesmo já se encontra bastante atacado. Por outro lado, no intermetálico 20, o sinal do oxigênio só é detectado após cinco horas de ensaio, quando o ataque também já é intenso. Este pico de oxigênio deve estar associado à formação de

produtos de corrosão, e não está relacionado à camada de óxido responsável pela resposta heterogênea de corrosão destes IMs, já previamente mencionada. Efetivamente, para todos os IMs corroídos, um intenso sinal de oxigênio era verificado nos espectros EDS, porém este aspecto será abordado com mais detalhes posteriormente.

Tabela 5.2 – Composição dos IMs de Al-Cu-Mg antes e após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.

Tempo de imersão	IM	Al (%)		Cu (%)		Mg (%)		O	
		antes	depois	antes	depois	Antes	depois	Antes	depois
1 hora	11	64,66	69,2	17,48	26,34	17,86	3,27	NA	NA
	12	59,23	58,16	20,22	20,89	20,55	20,65	NA	NA
	13	57,27	56,14	20,74	21,40	21,99	22,45	NA	NA
2 horas	14	54,87	31,78	22,07	55,55	23,05	1,53	NA	11,14
	15	78,3	75,73	10,59	11	11,11	10,93	NA	2,35
	16	67,92	63,09	16,21	19,56	15,86	3,69	NA	12,86
3 horas	17.1	67,91	67,27	15,73	17,65	16,36	15,08	NA	NA
	17.2	-	82,10	-	14,2	-	3,7	NA	NA
	18	67,40	60,48	11,78	18,85	20,82	20,67	NA	NA
5 horas	19	57,62	55,76	21,35	32,85	21,03	2,01	NA	9,38
	20	68,57	66,93	16,16	15,48	15,26	14,81	NA	2,78

NA : não analisado.

Tabela 5.3 – Composição dos IMs de Al-Cu-Mg antes e após 2 horas e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹

Componente (%)	IM 19			IM 20		
	inicial	2 horas	5 horas	Inicial	2 horas	5 horas
Al	57,62	52,47	55,76	68,57	68,22	66,93
Cu	21,35	22,47	32,85	16,16	16,13	15,48
Mg	21,03	8,13	2,01	15,26	15,65	14,81
O	NA	16,93	9,38	NA	NA	2,78

NA : não analisado

5.1.4 Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹

Os intermetálicos Al-Cu-Mn-Fe-(Si) também tiveram a sua morfologia avaliada em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹. De uma maneira geral, o comportamento destes precipitados foi também bastante heterogêneo, entretanto os mesmos se apresentaram mais estáveis que os intermetálicos Al-Cu-Mg, como esperado pela sua natureza mais nobre (Schmutz e Frankel, 1998b). Quanto à aparência inicial, vários deles apresentavam diversas fissuras, o que pode ser atribuído a uma maior dureza.

Para todos os tempos considerados foi possível notar que enquanto algumas partículas sofriam algum tipo de ataque corrosivo, outras permaneciam praticamente inalteradas. No entanto, de uma maneira geral, foi bem mais difícil identificar o ataque da matriz, sendo o mesmo inexistente ou apenas incipiente para períodos de até três horas de imersão. Isto pode estar associado ao maior teor de Al presente no próprio IM. Efetivamente, os resultados das análises EDS dos mesmos sempre mostraram maiores teores de Al quando comparados aos IMs da fase S. Como os IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) apresentam sempre maiores dimensões, suas análises semiquantitativas estão menos sujeitas aos efeitos de massa (influência da matriz sobre os resultados das análises EDS) quando comparados aos IMs menores (fase S).

A Figura 5.8 apresenta imagens de MEV de vários precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) antes e após diferentes tempos de imersão no eletrólito teste. A análise visual dos precipitados 1 (Figura 5.8(a)), 3 e 4 (Figura 5.8(b)) e, 6, 7 e 8 (Figura 5.8(c)) mostra variações nas tonalidades dos mesmos, indicando a possível ocorrência de dissolução heterogênea no interior de uma mesma partícula. Já na análise dos precipitados 9 e 10 (Figura 5.8(d)), nota-se um ataque mais acentuado da matriz pelo aparecimento de regiões escuras ao redor dos IMs, como observado logo após 1 hora de imersão para os precipitados de Al-Cu-Mg. No entanto, para que o ataque da matriz ocorresse tempos de imersão de no mínimo 5 horas foram necessários, o que estava sempre associado a um profundo ataque do IM, indicando que a atividade eletroquímica entre estes IMs e a matriz só se desenvolve de maneira acentuada após corrosão interna do mesmo.

Continua...

...continuação.

Figura 5.8 – Micrografias dos corpos-de-prova antes e após 1, 2, 3 e 5 horas de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Avaliação da morfologia dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) em função do tempo de imersão.

5.1.5 Avaliação da variação da composição dos IMs Al-Cu-Mn-Fe-(Si) com o tempo de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹

Os resultados semiquantitativos das análises por EDS dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) são apresentadas na Tabela 5.4. Nesta tabela não estão apresentados os valores referentes ao Mg que estava presente em alguns dos IMs analisados, sendo assim, para estes IMs a composição não deverá fechar em 100% pois a diferença refere-se a este elemento. Quanto ao Si, quando detectado, estava entre 0,5% e 0,6%. A composição variável destes IMs com relação a este elemento está de acordo com a afirmação de Campestrini et al. (2004) de que estes precipitados podem ou não conter Si.

Os valores apresentados na Tabela 5.4 confirmam os resultados das observações visuais e mostram que estes intermetálicos são bem mais estáveis que os Al-Cu-Mg. Assim, só foi possível detectar uma variação expressiva na composição de alguns deles, após no mínimo 3 horas de imersão.

Devido às maiores dimensões das partículas e à possibilidade mencionada na literatura de ocorrência de dissolução heterogênea das mesmas (Schmutz e Frankel, 1998a; Blanc et al., 2003), alguns IMs foram analisados por EDS em mais de uma região. Os resultados apresentados na Tabela 5.4 mostram uma pequena variabilidade na composição dos mesmos, antes dos testes de imersão, porém diferenças consideráveis nas composições entre diferentes regiões foram encontradas em algumas partículas ensaiadas: 3.1 e 3.2 (Figura 5.8(b)), 7.1 e 7.22 (Figura 5.8(c)), confirmando a dissolução heterogênea.

Como para os IMs da fase S, também para estes IMs um intenso sinal de oxigênio foi verificado para as partículas em avançado grau de deterioração.

Tabela 5.4 – Composição dos precipitados de Al-Cu-Mn-Fe-(Si) antes e após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.

Tempo de imersão	IM	Al		Cu		Mn		Fe		Si		O	
		antes	depois	antes	depois	antes	depois	Antes	depois	antes	depois	antes	depois
1 hora	1 ¹	73,87	75,11	16,77	16,28	3,17	3,6	4,88	5,0	ND	ND	NA	NA
	2.1 ¹	77,15	77,82	13,08	13,48	2,91	3,07	3,92	4,02	0,63	ND	NA	NA
	2.2 ¹	75,71	78,93	14,05	12,64	3,38	3,2	4,08	3,48	0,52	ND	NA	NA
	2.3 ¹	77,86	79,21	13,22	12,03	3,26	3,16	3,96	3,67	ND	ND	NA	NA
2 horas	3.1 ¹	71,32	69,67	17,37	17,10	2,99	3,01	5,71	5,72	0,58	ND	NA	4,51
	3.2	NA	54,55	NA	24,5	NA	1,72	NA	3,72	ND	ND	NA	15,52
	4 ¹	71,4	67,08	17,29	17,45	3,45	3,29	5,38	5,75	0,53	ND	NA	6,44
	5	80,31	77,60	12,89	12,58	2,79	2,78	4,01	3,86	ND	ND	NA	3,18
3 horas	6.1 ¹	71,56	72,86	16,81	17,17	3,67	4,77	5,44	5,20	0,55	ND	NA	NA
	6.2	71,42	71,32	17,76	18,9	3,69	3,24	5,89	6,55	ND	ND	NA	NA
	7.1 ¹	82,86	82,10	9,6	11,50	2,89	3,17	2,63	3,24	ND	ND	NA	NA
	7.2	NA	56,38	NA	21,73	NA	0,74	NA	1,35	ND	ND	NA	19,81
	8.1	83,83	77,22	9,91	15,02	2,94	3,15	3,31	4,62	ND	ND	NA	NA
	8.2	81,86	75,02	11,47	16,63	2,63	3,50	4,04	4,85	ND	ND	NA	NA
5 horas	9.1	71,64	72,11	18,66	18,11	3,58	4,04	6,13	5,75	ND	ND	NA	NA
	9.2	73,72	74,46	17,41	3,82	3,61	3,82	5,27	5,06	ND	ND	NA	NA
	10.1	78,46	76,11	13,77	15,56	3,78	3,71	3,99	4,63	ND	ND	NA	NA
	10.2	79,25	78,35	13,6	13,79	2,62	3,33	4,53	4,53	ND	ND	NA	NA

1) Mg foi detectado

NA: não analisado

ND: não detectado

5.1.6 Avaliação da morfologia dos IMs presentes na AA2024-T3 com o tempo de imersão em NaCl 0,01 mol . L⁻¹

Os resultados apresentados nas sessões anteriores permitiram confirmar a corrosão heterogênea dos IMs presentes na microestrutura do material estudado. Porém, este processo era acompanhado de um forte ataque da matriz em regiões distantes dos mesmos, e como o objetivo era de investigar o efeito dos IMs na etapa de iniciação da corrosão, soluções mais diluídas passaram a ser empregadas.

A Figura 5.9 apresenta micrografias de um CP da liga AA2024-T3 antes e após imersão por uma e duas horas em solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹.

Ao observarmos as micrografias da Figura 5.9 é possível notar que os IMs Al-Cu-Fe-Mn (1, 5 a 8 e 11) apresentaram comportamento diferente daquele verificado para os mesmos tempos de imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹. Nas observações para aquela concentração de cloreto, um ataque visual mais acentuado destes IMs começou a se tornar evidente apenas para tempos superiores a 5 horas. Quanto à composição, variações significativas para aquela concentração só foram notadas após 3 horas de imersão, como já discutido no item 5.1.4. Para a concentração de 0,01 mol.L⁻¹, após uma hora de imersão os IMs identificados como Al-Cu-Fe-Mn, não apresentaram alteração visual. No entanto, após duas horas de imersão nesta solução, todos os IMs deste tipo, presentes nesta região, apresentaram-se atacados.

Este comportamento não foi identificado em toda a superfície do CP. Outra região da mesma amostra, apresentada na Figura 5.10, foi analisada e os IMs de Al-Cu-Fe-Mn (14 a 20) apresentaram-se bem mais estáveis, sendo que, para esta nova região, apenas o IM 15 apresentou corrosão acentuada após 2 horas de imersão, e o IM 14, início de corrosão. Para ambos IMs, este processo aparentemente teve início na borda. A comparação entre o comportamento observado nas duas regiões do mesmo CP por meio de imagens de alguns dos IMs citados é apresentada na Figura 5.11.

Figura 5.9 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA2024-T3 antes e após imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹: (a) antes da imersão; (b) após uma hora de imersão e (c) após 2 horas de imersão.

Figura 5.10 – Micrografias obtidas por MEV de outra região do CP apresentado na Figura 5.9 antes e após imersão em NaCl 0,01 mol L⁻¹: (a) antes da imersão; (b) após uma hora de imersão e (c) após 2 horas de imersão. Círculos indicam partículas inferiores a 1 μm e entre 1 μm e 2 μm dissolvidas.

IMs Al-Cu-Fe-Mn após 2 horas de imersão

Figura 5.11 – Detalhes dos IMs de Al-Cu-Fe-Mn nas diferentes regiões do CP apresentado nas Figuras 5.9 e 5.10. Imagens após duas horas de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Nota-se que aqueles presentes na região 2 foram bem menos atacados.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 os IMs S foram identificados como 2, 3, 4, 9, 10, 12 e 13 e como 21 a 27, respectivamente. Pode-se notar que parte deles sofreu corrosão na primeira hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹: 2, 4, 9, 10, 13, 21 e 25, enquanto que aqueles identificados como 3, 12 e 22 a 24 permaneceram intactos até 2 horas de imersão. Este mesmo comportamento foi observado para os IMs de Al-Cu-Mg após imersão em NaCl 0,6 mol.L⁻¹, tendo alguns permanecido inatacados até cerca de 5 horas de imersão.

A Figura 5.12 traz o detalhe de alguns IMs Al-Cu-Mg (fase S) avaliados nas duas regiões, após uma e duas horas de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Assim como já

discutido para a caracterização em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$, o ataque das partículas com dimensões inferiores a $1 \mu\text{m}$ e entre $1 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$, aproximadamente, foi observado nas duas regiões, levando ao aparecimento de pites na superfície. Algumas destas partículas foram parcialmente dissolvidas, enquanto outras desapareceram totalmente, como pode ser observado nos círculos das Figuras 5.9 e 5.10. As setas da Figura 5.12 indicam o detalhe de algumas destas partículas.

Figura 5.12 – Detalhes dos IMs de Al-Cu-Mg presentes no CP das Figuras 5.9 e 5.10. É possível observar a diferença de comportamento dos IMs, com o tempo de imersão em $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Setas indicam a dissolução de IMs da ordem de $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram que os dois tipos de IMs parecem mais fortemente atacados quando imersos na solução menos concentrada de NaCl após tempos mais curtos de ensaio. Uma possível explicação para esta maior agressividade seria que nesta condição (em soluções mais diluídas) a camada de óxido de Al sobre a matriz seria mais estável, o que concentraria o ataque corrosivo no interior dos IMs, os quais possuem uma microestrutura mais heterogênea. Por outro lado, na solução mais concentrada, o enfraquecimento da camada de óxido protetor levaria a um ataque simultâneo da matriz, diminuindo o ataque corrosivo nos IMs por um efeito de proteção galvânica exercido pela matriz nas vizinhanças.

5.2 Caracterização da AA2024-T3 por microscopia de força atômica (AFM) no modo contato

Após as análises realizadas por MEV e EDS nas concentrações de NaCl $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, um breve estudo por AFM foi conduzido nas mesmas concentrações de cloreto. Os resultados apresentados a seguir referem-se ao estudo da topografia da liga AA2024-T3.

Primeiramente serão apresentadas imagens obtidas por microscopia ótica da superfície de dois CPs da liga preparados para análise por AFM, Figura 5.13. Estas imagens são apresentadas para ilustrar a condição mínima de preparo para que imagens possam ser obtidas por esta técnica. Os CPs devem apresentar a maior planicidade possível e o menor número de riscos. Além disso, antes da obtenção das imagens, uma região em boas condições foi selecionada.

Figura 5.13– Imagens obtidas por microscopia ótica de dois CPs da liga AA2024-T3 preparados para análise por AFM no modo contato. Aumento de 500x.

A Figura 5.14 apresenta uma imagem panorâmica, de 160 μm x 160 μm , da amostra imersa em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹, por uma hora. É possível observar regiões com contrastes mais acentuados, pontos com mais brilho e regiões semelhantes a “sombras”. Estas regiões estão indicadas, respectivamente, como (1) e (2), na Figura 5.14 (a). Assim como observado por MEV, na região escolhida, o mapa de morfologia obtido por AFM de contato apresentou regiões com IMs isolados e outras com IMs agrupados. Os IMs circundados serão discutidos mais adiante.

(a)

(b)

Figura 5.14 – Imagem da superfície da liga AA2024-T3, obtida por AFM no modo contato, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Imagem (a) bidimensional (2D) e (b) tridimensional (3D)

O *Z range* inicialmente selecionado (limite para análise em Z) foi de 1 μm, no entanto, o equipamento indicou estar no limite de detecção durante a análise e este parâmetro foi alterado até que fosse adequado. É importante observar que o *Z range* que permitiu a análise foi de 4 μm e está próximo do limite da técnica que é de cerca de 5,5 μm. Isto pode ter ocorrido por dois motivos: (a) falta de planicidade do CP em virtude do polimento, (b) desgaste acentuado da matriz, durante o polimento, evidenciando os IMs mais duros. A 5.14 (b), traz a imagem tridimensional da região apresentada na Figura 5.14

(a), após tratamento utilizando o programa WSxM 4.0 Develop 9.2 (Nanotec), Os IMs observados na Figura 5.14(a) mostram-se protuberantes, com altura máxima de 2,6 μm indicando que os mesmos devem ser mais duros do que a matriz, sendo, portanto, menos desgastados durante a etapa de polimento.

Nota-se na Figura 5.14 (b) que, apesar do *Z range* utilizado na análise ter sido de 4 μm , os IMs mais altos estavam em torno de 2,6 μm . Isto indica que, possivelmente, a região selecionada não tinha a planicidade adequada e além disso alguns IMs podem ter sido menos desgastados no polimento que outros, dificultando a obtenção de imagens com área de varredura (*scan size*) muito grande. Uma vez obtida uma imagem panorâmica, os IMs indicados por círculos na Figura 5.14 (a), foram avaliados, após imersão na solução teste, varrendo áreas de 20 μm x 20 μm . As imagens são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16.

O IM da Figura 5.15, pelo formato, tamanho e comportamento, assemelha-se aos analisados por MEV e EDS como sendo de Al-Cu-Mn-Fe-(Si): formato irregular e dimensões da ordem de 10 μm . Aparentemente, não houve nenhum ataque corrosivo desta partícula, para esta concentração até uma hora de imersão, o que também não foi observado nas análises de MEV para este tipo de partícula.

Quanto ao IM da Figura 5.16, não foi possível identificar sua possível composição apenas com as imagens obtidas. O que se pode dizer é que esta partícula tem altura bem mais ao nível da matriz, quando comparada à da Figura 5.15, como mostram as imagens tridimensionais. Isto já era esperado, uma vez que, o contraste desta última era bem mais acentuado (maior brilho).

(a)

(b)

Figura 5.15 – Imagem em 2D e 3D de IMs presentes na liga AA2024-T3, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Pelo formato e tamanho o IM principal deve ter composição Al-Cu-Fe-Mn-(Si).

(a)

(b)

Figura 5.16 – Imagem em 2D e 3D de um IM presente na liga AA2024-T3 após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

A mesma amostra analisada após uma hora de imersão foi imersa em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹, por mais uma hora, e novas imagens foram obtidas. Para estas imagens o Z range foi de 2 μm . As imagens obtidas são apresentadas nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19. O que pode ser observado nas Figuras 5.17 e 5.18 é a presença de cavidades provavelmente devido à dissolução de partículas anteriormente presentes. Também podemos notar que algumas partículas permaneceram intactas com o aumento do tempo de imersão, como mostra a Figura 5.19. As partículas dissolvidas provavelmente são as de Al-Cu-Mg, mais ativas no meio corrosivo já para uma hora de imersão como foi descrito na

caracterização microestrutural. As partículas que permaneceram intactas podem ser de Al-Cu-Mn-Fe ou ainda de Al-Cu-Mg que, quando caracterizadas por MEV e EDS, apresentaram reatividade variada em função da região do CP analisado.

(a)

(b)

Figura 5.17 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA2024-T3 após 2 horas de imersão em solução NaCl 0,01 mol . L⁻¹, do mesmo quadrante analisado para uma hora de imersão.

Lembrando que as maiores alturas de partículas após uma hora de imersão eram de 2,6 μm e após duas horas de imersão eram de 1,9 μm , uma possibilidade a ser considerada é que o ataque corrosivo levou a uma redução nas alturas dos IMs presentes na superfície. No entanto, esta afirmação pode ser um pouco precipitada considerando que

não foi possível analisar a mesma região com o tempo de imersão e o CP podia apresentar variação de planicidade.

(a)

(b)

Figura 5.18– Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA2024-T3 evidenciando a dissolução de uma partícula intermetálica. Amostra imersa durante 2 horas em NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

(a)

(b)

Figura 5.19 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga 2024-T3 onde houve dissolução de um IM, enquanto o IM ao lado permaneceu intacto. Amostra imersa durante 2 horas em solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Visando verificar o efeito da concentração de cloretos sobre a atividade dos IMs, foi analisada a superfície de uma amostra após uma e duas horas de imersão em NaCl $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A Figura 5.20, apresenta uma imagem obtida após uma hora de imersão do CP nesta solução. Para esta situação, tanto em 2D quanto em 3D, já é possível observar a ocorrência de dissolução de algumas partículas, região onde a imagem apresenta cavidades. Isto foi observado apenas após duas horas de imersão para o CP analisado em NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Assim como descrito para a Figura 5.19 as partículas dissolvidas

provavelmente são as de Al-Cu-Mg, mais ativas no meio corrosivo, enquanto as partículas que permaneceram intactas podem ser de Al-Cu-Mn-Fe ou ainda de Al-Cu-Mg.

(a)

(b)

Figura 5.20 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 após uma hora de imersão em NaCl 0,6 mol . L⁻¹.

Para avaliar o efeito do tempo de imersão sobre a corrosão dos IMs, a amostra da Figura 5.20 foi imersa por mais uma hora em NaCl 0,6 mol . L⁻¹. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 5.21.

(a)

(b)

Figura 5.21 – Imagens AFM em 2D (a) e 3D (b) da superfície da liga AA 2024-T3 após 2 horas de imersão em NaCl $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A Figura 5.21 permite observar que além dos IMs da ordem de $5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, que vinham sendo observados, pequenas partículas podem ser vistas por toda a superfície. Isto indica que, além da dissolução dos IMs maiores, pode estar ocorrendo o “afloramento” destas partículas em virtude de um possível ataque generalizado da matriz. Para uma melhor observação deste efeito a Figura 5.22 apresenta a imagem da superfície do CP exposto à solução $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, após 2 horas de imersão, comparada à do CP exposto à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, para o mesmo tempo de imersão. Observa-se claramente que a matriz

encontra-se mais atacada na solução mais concentrada, mostrando uma maior agressividade da solução.

Após 2 horas em $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Após 2 horas em $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Figura 5.22 – Imagens topográficas obtidas por AFM para a liga AA2024-T3 após imersão em solução de cloreto: (a) pites devido ao ataque corrosivo dos IMs Al-Cu-Mg; (b) Al-Cu-Mn-Fe IMs sobressalentes na matriz e (c) pequenos precipitados que afloram na matriz com o tempo de imersão.

Os resultados dos ensaios com AFM nos permitiram confirmar que os IMs Al-Cu-Mg mostraram-se mais ativos que os Al-Cu-Fe-Mn-(Si). Por sua vez, para as amostras imersas na solução $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ um grande número de pequenas partículas foram observadas na superfície da liga após 2 horas de imersão, e as análises da topografia da liga

mostrou que os IMs afloram na superfície. Isto pode ser consequência do ataque generalizado da matriz, e corrobora com o mecanismo proposto para explicar a grande susceptibilidade dos IMs ao ataque corrosivo em soluções mais diluídas de cloreto. O ataque corrosivo ou dissolução no interior de alguns IMs, como foi detectado pelas imagens de MEV, foi confirmado pela redução na altura dos IMs, *z range*, alguns destes IMs tinham aproximadamente 2,6 μm de altura após 1 hora de imersão em $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que foi reduzida para aproximadamente 2 μm após duas horas na solução. Outra amostra avaliada em solução mais concentrada, $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mostrou uma redução na altura de 1,4 μm para 0,9 μm para o mesmo tempo de imersão.

Os resultados apresentados neste item foram exploratórios. Para uma maior compreensão e aproveitamento do emprego da AFM, é necessário um estudo mais detalhado, incluindo observações da superfície da AA2024-T3 antes da imersão no meio agressivo em função do tempo. No entanto, considerando a análise dos de AFM para as concentrações de $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e as caracterizações preliminares por MEV, EDS, para os mesmos eletrólitos decidiu-se pelo estudo do comportamento de corrosão dos IMs presentes na AA2024-T3 em solução de cloreto de baixa concentração, especificamente, $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, iniciando pela caracterização por MEV e EDS que será apresentada a seguir.

5.3 Avaliação da morfologia e composição dos IMs presentes na AA2024-T3, por MEV e EDS, com o tempo de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A próxima etapa consistiu em avaliar por MEV/EDS a morfologia e composição dos IMs quando imersos em solução de $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para esta etapa um CP polido da liga foi imerso na solução teste. Devido à menor agressividade desta solução e às observações feitas para aquelas anteriormente estudadas, o tempo inicial escolhido para a realização das observações foi maior: dois períodos consecutivos de 4 horas. As imagens estão apresentados nas Figuras 5.23 (a), (b) e (c), para as seguintes condições: liga polida, após 4 horas de teste, e após 8 horas de teste, respectivamente. A escolha de uma solução pouco concentrada ocorreu para evitar a interação entre partículas situadas longe uma das outras (em função da elevada resistividade da solução), permitindo a avaliação efetiva das interações entre os IMs e a matriz situada em suas proximidades.

Para os IMs analisados, aqueles marcados com os números 1, 2, 3 e 14 são Al-Cu-Mn-Fe-(Si), enquanto todos os outros são IMs Al-Cu-Mg. As Figuras 5.23 (b) e 5.23 (c) mostram claramente que, na região selecionada, o ataque corrosivo se concentra

próximo aos IMs fase-S. Por outro lado, os IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) não sofreram qualquer tipo de corrosão detectável durante o período de exposição, nem a matriz foi afetada em suas proximidades. Para esta condição também pôde ser verificado que a resistência à corrosão dos IMs da fase-S não é homogênea, assim como ocorreu para as concentrações anteriormente estudadas. Desta maneira, algumas partículas foram fortemente atacadas após as 4 horas de exposição à solução (IMs 4 a 9), enquanto outras não parecem ter sido afetadas por qualquer tipo de processo corrosivo após 8 horas de ensaio (IMs 10, 11, 15, 16, 17, 24).

A partir das Figuras 5.23 (b) e 5.23 (c) é possível verificar que as partículas da fase-S mais fortemente atacadas (4 a 9) estão localizadas próximas aos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) (1-3) que apresentam dimensões relativamente grandes. Além do mais, a matriz também parece estar corroída nas proximidades destes IMs, como mostra o detalhe apresentado na Figura 5.23 (b).

Figura 5.23 – Micrografias obtidas por MEV de uma mesma região da liga AA2024-T3 (a) Amostra polida; (b) após 4 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) após 8 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Embora na região apresentada na Figura 5.23 nenhuma corrosão associada à presença dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) tenha sido verificada, isto não foi verdadeiro para toda a amostra, como já havia sido observado quando do estudo nas demais concentrações. A Figura 5.24 mostra a imagem de outra região da mesma amostra onde um grande número de IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) agrupados estão presentes, a imagem foi obtida após 8 horas de imersão na solução teste. É possível observar que, além da esperada corrosão das partículas arredondadas, Al-Cu-Mg, ocorreu uma intensa atividade corrosiva associada aos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) agrupados (partículas com forma irregular).

Figura 5.24 – Micrografia obtida por MEV de uma outra região da amostra apresentada na Figura 5.23. A amostra ficou imersa durante 8 horas na solução de NaCl 0,001 mol.L⁻¹, e evidencia a corrosão de IMs Al-Cu-Fe-Mn.

A Figura 5.25 apresenta a evolução da composição, determinada por EDS após 8 horas de exposição à solução de NaCl 0,001 mol.L⁻¹, de diversas partículas da fase S. No diagrama estão representadas tanto as composições médias de partículas corroídas (Mcorr) como as das não corroídas (MN-Corr); além do mais, como referência, a composição média destas partículas na amostra polida (Mean-Pol) é também apresentada. A Figura mostra que após o período de imersão as partículas não corroídas (MN-Corr) apresentam apenas pequenas mudanças em suas composições quando comparadas à condição sem imersão, e que são caracterizadas por um ligeiro aumento no teor de Cu e uma pequena diminuição na intensidade dos picos associados ao Al e ao Mg. A análise de algumas destas partículas apresentou um fraco sinal de oxigênio, e por isto este elemento foi incluído na análise. Por outro lado, para todos os IMs corroídos, um forte pico associado ao oxigênio foi detectado juntamente com uma forte diminuição na quantidade de Al,

enquanto o sinal atribuído ao Mg quase desapareceu. Estes resultados levam a presumir que o pico de oxigênio detectado na análise das partículas não corroídas deve ser atribuído a um processo corrosivo incipiente, não detectado nas imagens por MEV.

Figura 5.25 – Composição atômica média dos IMs da fase S após 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹. MNCorr representa a composição média das partículas que não sofreram corrosão detectada nas imagens por MEV, Mcorr representa a composição média das partículas corroídas e Mean-Pol a composição média de todas as partículas analisadas antes do início dos testes de corrosão. Entre parêntesis o número de IMs analisados.

Uma resposta similar foi observada para os IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si), Figura 5.26. Quando alguma atividade corrosiva era visualizada nas vizinhanças dos IMs nas imagens por MEV, uma diminuição importante na intensidade do sinal EDS associado ao Al era verificada, juntamente com um aumento da intensidade do pico associado ao Cu, indicando o início do processo de corrosão localizada. Por sua vez, as intensidades dos picos associados ao Mn diminuía, enquanto ocorria um ligeiro aumento da intensidade dos picos associados ao Fe. Também para estes IMs um pico intenso associado ao oxigênio era detectado em partículas corroídas, o que estava sempre associado ao desenvolvimento de trincheiras ao redor das partículas. Por outro lado, partículas não corroídas não apresentaram picos associados ao oxigênio, as únicas mudanças verificadas tendo sido um ligeiro aumento no teor de Cu e uma diminuição na intensidade do pico associado ao Al.

O uso de concentrações de cloreto muito baixas nesta etapa da investigação se constituiu em uma vantagem para a análise das interações entre a matriz e os IMs, uma vez que para os períodos de teste (4 e 8 horas) nenhum ataque detectável da matriz longe dos IMs foi verificado, exceto pela dissolução/destacamento de partículas menores. Além do

mais, como já destacado na introdução, pouca interação parece ter ocorrido entre partículas situadas longe uma das outras.

Figura 5.26 - Composição atômica média dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) após 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹. MNCorr representa a composição média das partículas que não sofreram corrosão detectada nas imagens por MEV, Mcorr representa a composição média das partículas corroídas e Mean-Pol a composição média de todas as partículas analisadas antes do início dos testes de corrosão. Entre parêntesis o número de IMs analisados.

As imagens apresentadas na Figura 5.23 mostram que o ataque localizado mais intenso ocorreu em partículas da fase S situadas próximas a grupos de IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si). Leblanc e Frankel (2002) verificaram que a proximidade em relação aos IMs mais nobres (Al-Cu-Fe-Mn) acelera o ataque corrosivo de partículas da fase-S, uma vez que os primeiros agem como sítios eficientes para as reações catódicas provocando o início da corrosão localizada ao redor deste último tipo de partícula. De acordo com estes autores, o mecanismo de corrosão por pites é fortemente afetado pelo aumento da fração de área superficial ocupada pelas partículas mais nobres, podendo mudar da dissolução das partículas Al-Cu-Mg para o ataque da matriz à medida que esta proporção aumenta. Este mecanismo de corrosão pode ser possivelmente aplicado para a região observada, entretanto nenhuma conclusão irrefutável pode ser apresentada devido ao comportamento de corrosão heterogêneo apresentado pelas partículas da fase S. Como pode ser observado nas Figuras 5.23 (b) e 5.23 (c), partículas Al-Cu-Mg relativamente isoladas (18, 20, 25, 28) também corroeram fortemente, o que está em contradição com o encontrado por Leblanc e Frankel (2002), os quais, utilizando pequenas áreas expostas, não verificaram a corrosão nem da matriz nem dos IMs da fase S em regiões onde IMs Al-Cu-Fe-Mn estavam

ausentes. Além do mais, o ataque da matriz adjacente às partículas S parece ser também acelerado por uma diferença de potencial local, já que o mesmo é concentrado nas vizinhanças de IMs enriquecidos em Cu. Este último aspecto encontra-se em concordância com o mecanismo de dissolução anódica proposto por diversos autores para a dissolução da matriz da liga AA2024-T3.

Em concordância com a literatura (Schneider et al., 2004), em todo o trabalho desenvolvido foi verificado que os IMs Al-Cu-Fe-Mn eram mais estáveis que as partículas S. Os dados da Tabela 5.1 mostram que o teor de Al nos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) é superior ao detectado nas partículas S, muito embora os primeiros possuam maiores dimensões. Isto indica que os mesmos são intrinsecamente mais ricos em Al, já que, em partículas maiores, os resultados das análises por EDS são menos influenciados por emissões provenientes da matriz (efeito de massa), e isto pode explicar a menor reatividade destes IMs. Entretanto, neste estudo, como em outros encontrados na literatura (Blanc et al., 2003; Schmutz e Frankel, 1998b; Obispo et al., 2000; Guillaumin et al., 2001), vários destes IMs corroeram heterogeneamente, como mostrado na Figura 5.24. Além disso foi verificada a formação de trincheiras na matriz ao redor dos mesmos. Utilizando microcélulas, Leblanc e Frankel (2002) observaram o ataque acelerado da matriz da liga 2024-T3 em solução de NaCl em regiões onde apenas IMs Al-Cu-Fe-Mn e a matriz estavam expostos ao meio agressivo, entretanto estes autores não relatam a ocorrência de corrosão nos IMs, o que não está em concordância com os resultados obtidos no presente estudo. Os autores (Leblanc e Frankel, 2002) observaram também que quanto maior a fração superficial ocupada pelos IMs, mais forte era o ataque corrosivo da matriz adjacente, o que se encontra em concordância com os resultados aqui encontrados. Ilevbare et al. (2004) e Schneider et al. (2004) não verificaram a corrosão nem mudança na composição nem formação de trincheiras nas proximidades de IMs Al-Cu-Fe-Mn após a exposição dos mesmos a uma solução contendo cloretos e sulfatos. Este último resultado pode ter sido causado pela ação passivante dos íons sulfato em relação ao Al, muito embora o ataque corrosivo do IM devesse ter ocorrido devido à agressividade relativamente elevada do sulfato em relação ao Cu (Blanc et al., 2003).

Considerando as regiões da amostra onde as partículas S encontravam-se relativamente longe dos IMs Al-Cu-Fe-Mn, como na Figura 5.24, a incidência da corrosão sobre as partículas Al-Cu-Fe-Mn e ao redor das mesmas foi mais intensa que sobre as partículas isoladas, confirmando o efeito de área já proposto por Leblanc e Frankel (2002). Entretanto, na grande maioria destes agrupamentos de partículas, dentro do intervalo de

tempo utilizado na presente investigação, alguns IMs se apresentaram fortemente corroídos enquanto outros praticamente não sofreram qualquer tipo de ataque. Levando-se em consideração a baixa condutividade do eletrólito, e o fato de que as partículas isoladas em geral eram mais estáveis, os resultados encontrados põem em evidência a existência de algum tipo de interação entre as próprias partículas Al-Cu-Fe-Mn. Alternativamente, quando estas partículas (agrupadas ou isoladas) se encontravam próximas a IMs da fase S, as mesmas eram raramente corroídas, indicando algum tipo de proteção catódica fornecida pelas partículas menos nobres.

Os aspectos comuns dos resultados obtidos no presente trabalho foram que as modificações nas composições dos IMs, especificamente a diminuição na intensidade dos picos EDS de seus constituintes mais ativos e o aparecimento de um pico intenso de oxigênio, foram detectadas em todas as partículas cujos comportamentos de corrosão foram acompanhados com o tempo de imersão. Estes fatos ocorreram em todas as partículas que se apresentaram corroídas, independentemente de suas composições. Por outro lado, para os IMs que não apresentaram qualquer tipo de corrosão, seja do próprio intermetálico ou então da matriz ao seu redor, pouca ou nenhuma mudança na composição era detectada, e o pico de oxigênio se encontrava seja ausente seja com pouca intensidade.

A partir dos resultados experimentais obtidos é possível propor a seguinte seqüência de eventos para o ataque corrosivo localizado que ocorre sobre ou nas vizinhanças dos IMs:

- a. Corrosão seletiva dos constituintes mais ativos das partículas deixando um remanescente catódico;
- b. Formação de uma camada de óxido, provavelmente associada a produtos de corrosão;
- c. Ataque localizado da matriz adjacente devido à diferença de potencial entre a mesma e a partícula enobrecida recoberta com óxido, levando à formação de trincheiras.

Este mecanismo seria efetivo independentemente da natureza do IM, embora tenha sido evidenciado que os IMs S são muito mais ativos que os Al-Cu-Fe-Mn-(Si), e ocorreria após a eventual dissolução da camada de óxido que seria responsável pelo comportamento heterogêneo dos IMs, como proposto por diversos autores (Schmutz e Frankel, 1998a; Campestrini et al., 2004; Suter e Alkire, 2001; Guillaumin et al., 2001).

Comparando os resultados obtidos para as três concentrações estudadas, apesar da diferença considerável na concentração de cloretos em solução, os resultados encontrados foram basicamente os mesmos: comportamento de corrosão heterogêneo dos IMs e maior estabilidade dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) quando comparados aos IMs S. Além do mais, é importante enfatizar que nenhuma corrosão da matriz adjacente aos IMs foi detectada, enquanto alterações na composição dos mesmos não era verificada, isto vai ao encontro de diversos trabalhos da literatura que abordam a corrosão dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) e que afirmam que estes IMs não têm sua composição modificada por processos de corrosão.

Finalmente, sobre o efeito de massa a que estão sujeitas as respostas semiquantitativas obtidas por EDS para IMs da ordem de grandeza aqui estudados, vale ressaltar que, ainda que este efeito tenha influenciado os resultados, a forma utilizada para tratá-los (Figuras 5.25 e 5.26) viabilizou o acompanhamento da corrosão destes IMs.

5.4 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e EDS

A técnica de TEM foi utilizada nesta tese para complementar os resultados obtidos por MEV e EDS e associá-los à microestrutura da AA2024-T3 e seu comportamento eletroquímico, sem o objetivo de um aprofundamento no emprego da técnica para estudo da liga. Assim, os esclarecimentos sobre o que se refere a TEM serão fornecidos de forma simples, durante a discussão dos resultados, visando facilitar as interpretações fornecidas.

Com a finalidade de melhor entender as razões que levam os IMs a apresentarem comportamento de corrosão heterogêneo, a TEM foi empregada para estudar a microestrutura tanto da liga AA2024-T3 como dos dois principais tipos de IMs que a compõem: Al-Cu-Fe-Mn e Al-Cu-Mg (fase S).

A Figura 5.27 apresenta uma micrografia obtida por TEM da matriz onde é possível observar a presença de precipitados sob a forma de bastonetes finos e uniformemente distribuídos na matriz da liga.

Figura 5.27 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da matriz da liga AA2024-T3. Observa-se pequenos precipitados, alongados na forma de bastonetes (mais escuros).

A Figura 5.28 apresenta o detalhe de uma região contendo dois destes bastonetes juntamente com suas análises por EDS, mostrando que os mesmos são ricos em Mn e Cu, possuindo composição diferente, portanto, daquela identificada nos IMs investigados por MEV. Em investigação realizada por TEM, Obispo et al., 2000 também reportam a existência destas partículas na microestrutura da liga AA2024-T3.

Figura 5.28 – Micrografia obtida por TEM da microestrutura da AA 2024-T3: (a) apresentando detalhes dos precipitados em bastonetes e (b) EDS associado.

Uma observação mais detalhada, realizada por TEM, da distribuição dos pequenos precipitados de Al-Cu-Mn (a maioria deles com dimensões da ordem de 100 a 200 nm) na matriz da liga AA2024-T3 revelou a existência de zonas empobrecidas nestas partículas nas proximidades de alguns IMs Al-Cu-Fe-Mn e Al-Cu-Mg. Foi reportado na literatura (Guillaumin e Mankowski, 1998) que as zonas empobrecidas em precipitados ricos em cobre nas proximidades de IMs grosseiros seriam mais suscetíveis à corrosão. Muito embora no trabalho referenciado (Guillaumin e Mankowski, 1998) não se tenha realizado uma análise da composição destas partículas, os autores admitiram que as mesmas seriam ricas em cobre, e acredita-se que o mesmo efeito possa ser verificado para o material aqui estudado.

A Figura 5.29 mostra uma imagem de um IM identificado como Al-Cu-Fe-Mn (posteriormente apresentado na Figura 5.36 (a)) juntamente com a matriz adjacente ao mesmo. É possível observar a completa ausência dos precipitados em forma de bastonetes apresentados na Figura 5.27. Este fato torna-se ainda mais relevante quando se leva em conta que as duas regiões fazem parte de uma mesma amostra. Por outro lado, a Figura 5.30 mostra um IM Al-Cu-Mg (região acinzentada no lado direito da Figura) onde é possível verificar a presença dos precipitados sob a forma de bastonetes na matriz adjacente.

Figura 5.29 – Imagem TEM do IM Al-Cu-Fe-Mn apresentado na Figura 5.36(a), região escurecida, e matriz adjacente. Observe a ausência de precipitados sob a forma de bastonetes na matriz.

Figura 5.30 – Imagem TEM de um IM Al-Cu-Mg (região acinzentada no lado direito da Figura) e sua matriz adjacente. Setas indicam a presença dos precipitados sob a forma de bastonetes na matriz.

Com o objetivo de melhor compreender o comportamento heterogêneo exibido pelos IMs durante a corrosão da liga, durante a investigação por TEM foram localizadas regiões da amostra identificadas como IMs Al-Cu-Mg e Al-Cu-Fe-Mn e suas microestruturas internas foram investigadas. Inicialmente serão apresentados os resultados associados ao primeiro tipo de IM.

A Figura 5.31 apresenta a micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Mg. É possível observar a presença de pequenas regiões mais escuras distribuídas de uma maneira razoavelmente uniforme no interior do mesmo. A Figura 5.32 (a) apresenta o espectro obtido sobre uma das regiões escuras presentes no IM, enquanto o espectro 5.33 (b) apresenta o espectro do “bulk” do mesmo. Comparando as duas figuras é possível verificar que os pequenos precipitados mais escuros são empobrecidos em Mg quando comparados com a matriz do IM.

Figura 5.31– Micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Mg da AA2024-T3.

Figura 5.32 – Espectros de EDS obtidos no interior do IM apresentado na Figura 5.29: (a) espectro obtido sobre um dos pontos mais escuros presentes na microestrutura do IM; (b) espectro obtido no “bulk” do IM.

A Figura 5.33 apresenta uma imagem em alta resolução do IM mostrado na Figura 5.31, onde é possível perceber a sobreposição de planos cristalinos. Esta sobreposição indicada por regiões listradas na Figura 5.33, são os chamados padrões (ou franjas – termo usado em TEM) de Moiré. Estes padrões são observados em TEM e definidos na literatura como a imagem formada quando ocorre sobreposição entre dois cristais com parâmetros de rede iguais ou periodicidade próximas, como ilustra a Figura 5.34 (Hirsch et al., 1967; Edington, 1976; Willians e Carter, 1996). A presença destes padrões pode indicar a coexistência de fases fora do equilíbrio dentro deste IM. (Munitz et al., 1980).

Figura 5.33 – Imagem em alta resolução do IM apresentado na Figura 5.31, as regiões listradas representam sobreposição de planos cristalinos diferentes.

Figura 5.34 – Esquema dos padrões de Moiré observados em TEM. (a): franjas de Moiré translacionais; b): franjas de Moiré rotacionais e (c): misto de franjas de Moiré; observe a relação entre as franjas formadas e seus parâmetros constituintes, representados pelas linhas dos planos(Willians e Carter, 1996).

Informações sobre a microestrutura da AA2024-T3 também foram obtidas por meio de uma breve análise dos planos de difração de alguns IMs. Segundo Padilha e Ambrozio Filho, (1985), três Figuras de difração podem ser obtidas para os diferentes materiais indicando se são monocristais, policristais ou materiais amorfos, como ilustra o esquema da Figura 5.35. Baseado nisso os planos obtidos para os IMs foram analisados.

Figura 5.35 – Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina e (c) região amorfa (Padilha e Ambrozio Filho, 1985).

A Figura 5.36 (a) apresenta a imagem obtida por TEM em campo escuro para um IM fase S, com seu padrão de difração associado, Figura 5.36 (b). A imagem apresentada na Figura 5.36(b) revela a presença de uma segunda fase cristalina no interior do IM, a qual está associada a anéis bem definidos, indicando que deve ser uma fase amorfa ou nanocristalina. A outra fase está provavelmente associada aos pequenos pontos brilhantes da Figura 5.36 (a). Além disso, análises por EDS de alta resolução conduzidas

em alguns destes pontos mostraram que eles são mais ricos em Cu e mais pobres em Mg do que a matriz do IM.

Figura 5.36 – (a) Imagem em campo escuro do IM apresentado na Figura 5.31. Os pontos mais claros na imagem mostram a presença de outra fase no interior do mesmo; (b) padrão de difração associado ao IM cuja imagem está apresentada na Figura 5.31. A presença de anéis bem definidos indica a existência de outra fase cristalina no interior do IM

Com relação aos resultados encontrados nas análises realizadas com os IMs Al-Cu-Mg, a análise de outro IM com mesma composição nominal mostrou a presença dos pequenos precipitados negros enriquecidos em Cu, porém os mesmos não pareciam tão uniformemente distribuídos no interior do IM como aqueles apresentados na Figura 5.31. É possível que a diferença na distribuição da fase rica em Cu no interior dos IMs seja responsável pela diferença de reatividade entre IMs com mesma composição nominal. Este aspecto parece bastante original mediante o que se encontra publicado na literatura, onde a diferença de reatividade destes IMs vem sendo atribuída a um filme que os recobre, com espessura variável entre IMs diferentes (Schmutz e Frankel, 1998a; Camestrini et al., 2004; Suter e Alkire, 2001).

A Figura 5.37(a) apresenta uma micrografia de um IM, identificado por EDS como Al-Cu-Fe-Mn. O IM corresponde à área escura no centro da imagem. A Figura 5.37 (b) é a imagem em campo escuro (*dark Field – DF*) obtida em uma região ampliada no interior do IM, exibindo os padrões de Moiré. Contudo, estes padrões não estão presentes em todo o IM, e diversas regiões, delimitadas por interfaces curvas, não possuem este parâmetro. Isto pode ocorrer em virtude de variações cristalinas (ou cristalográficas), provavelmente devido a mudanças composicionais locais. Os espectros de EDS obtidos sobre diferentes regiões dentro deste IM (pontos de “a” a “d” na Figura 5.37b)), dentro e

fora da região de Moiré, apresentaram de fato algumas diferenças. Como mostra a Figura 5.37 (c), no espectro “b”, correspondente a uma área localizada fora do padrão de Moiré, as quantidades de Cu e Fe são maiores quando comparadas ao espectro “a”, obtido na região de Moiré. Por outro lado, as áreas “c” e “d” contêm quantidades intermediárias de Cu e Fe. Estes últimos resultados podem ser devido a um efeito misto, se o espectro foi obtido na interface entre as duas regiões.

Como já descrito, as bandas claras e escuras da Figura 5.36 indicam planos de Moiré formados por dupla difração entre uma camada sobreposta a outra com distância interplanar ligeiramente diferente (Hirsch et al., 1967; Edington, 1976; Willians e Carter, 1996) neste caso a textura observada é devida à sobreposições da matriz do IM com precipitados menores. Os planos exibidos na Figura 5.37(b) são similares aos apresentados por Munitz et al. (1980). Estes autores (Munitz et al., 1980) propuseram a existência de algumas segregações nos IMs por eles estudados, as quais poderiam estar em estágios intermediários de transição de uma fase $(\text{Fe,Mn,Cu})\text{Al}_6$ fora de equilíbrio para a fase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ em equilíbrio. Em seu trabalho, Munitz et al. (1980) sugeriram que estas segregações poderiam estar associadas com o excesso de Mn no interior da partícula.

A Figura 5.38(a) apresenta uma micrografia obtida por TEM de outro IM Al-Cu-Fe-Mn com seu padrão de difração associado, Figura 5.38(b). A imagem ampliada de uma pequena partícula no interior do círculo da Figura 5.37(a) é apresentada na Figura 5.38(c) juntamente com seu padrão de difração, Figura 5.38(d). As Figuras 5.38(b) e 5.38(d) sugerem que ambas as regiões são monocristalinas com superestrutura devido às diferentes intensidades de modulação, e indicam a coexistência de regiões com diferentes microestruturas dentro do mesmo IM. Também foi observado por EDS que o IM menor da Figura 5.38(c) apresentava menor quantidade de Fe quando comparado com a matriz do IM.

Figura 5.37 – (a) Imagem obtida por TEM de um intermetálico Al-Cu-Fe-Mn; (b) Imagem em campo escuro de uma região específica do IM apresentado em (a); (c), (d), (e), (f) Espectros pontuais de EDS em regiões específicas do IM apresentada em (b).

Figura 5.38 – (a) Micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Fe-Mn; (b) padrão de difração associado à imagem em (a); (c) micrografia obtida por TEM de um IM Al-Cu-Fe-Mn dentro de uma região policristalina no interior de um IM Al-Cu-Fe-Mn IM, e (d) padrão de difração associado a imagem em (c).

Os resultados das análises por TEM confirmaram que a microestrutura dos IMs é bastante heterogênea. Foi evidenciada também a existência de diferentes fases cristalinas no interior de um mesmo IM, e também diferenças nas composições entre diferentes regiões de um mesmo IM. Ressalte-se que as diferenças descritas neste item não estavam presentes em todos os IMs analisados, e, possivelmente, outros aspectos relacionados às heterogeneidades na composição dos IMs, não detectados no presente trabalho, devem existir. Estes aspectos podem explicar o comportamento heterogêneo de corrosão exibido pelos IMs. Outro aspecto considerado importante foi o fato da matriz adjacente aos IMs apresentar microestrutura diferente (presença ou ausência de precipitados sob a forma de bastonetes) na proximidade de IMs com composições diferentes.

Até o presente momento nenhum trabalho estudou a microestrutura dos IMs da AA2024-T3 tão detalhadamente com auxílio da TEM.

5.5 Microscopia interferométrica por mudança de fase (Phase shifting interferometric microscopy – PSIM)

Com a finalidade de investigar o ataque seletivo interno nos IMs, provavelmente causado pelas variações de composição detectadas nas análises por TEM, amostras polidas da liga AA2024-T3 foram observadas por PSIM após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹. Em virtude das diferenças de dureza entre as partículas e a matriz, ou por estas serem menos corroídas durante o polimento, menos material foi removido dos IMs fazendo-os ressaltar da superfície da amostra. Assim, eles eram prontamente visualizados na imagem interferométrica. Além do mais, o formato particular dos IMs (menores e arredondados para a fase S e maiores e irregulares para os Al-Cu-Fe-Mn-(Si)) facilitou a identificação da natureza dos mesmos, ainda que sem a realização de análises por EDS. As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam as imagens de um IM Al-Cu-Fe-Mn-(Si) e de um IM Al-Cu-Mg IM, respectivamente, após diversos períodos de imersão no eletrólito teste.

Figure 5.39 – Imagens por microscopia interferométrica por mudança de fase (PSIM) de um IM Al-Cu-Mn-Fe-(Si) após diferentes períodos de imersão em NaCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figure 5.40 – Imagens obtidas por microscopia interferométrica por mudança de fase (PSIM) de um IM Al-Cu-Mg após diferentes períodos de imersão em NaCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

É possível observar na Figura 5.39 que os contornos do IM tornam-se mais irregulares com o aumento do tempo de imersão na solução. Após 8 horas de ensaio, o início do ataque interno é detectado, como pode ser observado no centro da parte posterior da imagem, onde uma maior irregularidade nos contornos é visível. O contorno da matriz ao redor também se torna mais irregular, indicando que está ocorrendo um ataque corrosivo, provavelmente devido ao enobrecimento do IM. Esta sequência de fenômenos ficou mais evidente na imagem obtida após 20 horas de imersão. Finalmente, após 32 horas, a presença de alguns pites profundos foi detectada na matriz ao redor, indicando o início da corrosão localizada. A mesma sequência de fenômenos foi verificada para a fase S apresentada na Figura 5.40. Também para este IM, após longos períodos de exposição, pites profundos se desenvolveram na matriz ao seu redor; entretanto, devido ao tamanho das imagens adquiridas (os pites eram muito profundos) não foi possível apresentá-las. Deve-se enfatizar que o ataque corrosivo da matriz foi mais intenso ao redor dos IMs fase S, o que pode ser atribuído à natureza catódica das partículas remanescentes enriquecidas em Cu, e isto impediu que observações ao redor destes IMs por PSIM para períodos mais longos.

Baseado nas observações pelas diversas técnicas de microscopia foi realizada uma caracterização eletroquímica visando associar o comportamento eletroquímico a microestrutura da liga AA2024-T3.

5.6 Caracterização eletroquímica

Nesta parte da tese serão apresentados os principais resultados obtidos utilizando as técnicas eletroquímicas tradicionais: acompanhamento da variação do potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no modo global.

5.6.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Curvas de Polarização

Para as amostras ensaiadas em solução de NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que foram mais profundamente investigadas, dois diferentes platôs de OCP foram identificados: em aproximadamente -537 mV/ECS e em -432 mV/ECS , duas das curvas obtidas são apresentadas na Figura 5.41. Este resultado foi obtido com diversas amostras e com resultados bastante reprodutíveis. As curvas de polarização anódica mostraram que estas diferenças se deviam a uma polarização mais importante dos processos anódicos nas amostras que apresentaram valor de OCP mais elevado. Como já mostrado na

caracterização microestrutural, os IMs apresentam comportamento de corrosão heterogêneo (resultados de MEV), sendo também caracterizado por composição e microestrutura interna bastante dissimilares (caracterização por TEM), o que pode justificar a diferença entre os valores de OCP para as diversas amostras. Entretanto, como a maioria das curvas obtidas apresentou um menor valor de potencial, serão apresentados e discutidos apenas os resultados associados às mesmas. A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 5.41 é possível verificar que, para os dois platôs, o OCP não apresenta grandes oscilações nem picos de potencial, indicando que, durante o período, não houve quebra da película passiva e que, em princípio, a liga permanece passiva.

Figura 5.41 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) para dois CPs representativos da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹. Dois platôs de OCP foram observados.

A Figura 5.42 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas obtidas em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹ após diversos períodos de imersão. Com o objetivo de evitar alterações na composição dos IMs durante a etapa de polarização catódica, como sugerido por Buchheit et al. (2001) todas as curvas de polarização foram obtidas a partir de experimentos independentes e a partir do OCP. Com o aumento do tempo de imersão os resultados mostram uma visível despolarização da reação catódica e uma ligeira despolarização da reação anódica. No ramo anódico das curvas não foi observado nem uma corrente passiva nem um potencial de pites definido, indicando que um processo de corrosão ativa está ocorrendo desde os tempos mais curtos de imersão, o que está de acordo com o que foi reportado por Ilevbare et al., (2004) para esta mesma liga em solução

0,5 M de H_2SO_4 + 5 mM NaCl, e por Buchheit et al. (1999) em solução de 0,5 M de NaCl. Entretanto as curvas de OCP, Figura 5.41, não apresentaram nenhum pico de potencial, mesmo após 12 horas de ensaio, indicando que não estava ocorrendo quebra da película passiva. Investigações recentes utilizando microcélulas em regiões de ligas de Al de elevada resistência livres de IMs têm mostrado que o potencial de pite destas regiões é muito mais elevado que os associados às regiões contendo partículas (Ilevbare et al., 2004). Levando em consideração as evidências experimentais obtidas na presente investigação, os dados apresentados na literatura e as observações por MEV/EDS, pode-se sugerir que o comportamento anódico observado se deve à atividade no interior dos IMs e nas suas proximidades. Com o objetivo de aprofundar esta proposição, curvas de polarização anódicas foram obtidas após 3 e 5 dias de imersão, os resultados são apresentados na Figura 5.43. Em ambas as curvas uma clara região passiva é estabelecida, a qual aumenta e torna-se melhor definida com o aumento do tempo de imersão. Esta resposta estaria associada ao comportamento passivo da matriz da liga, e seria efetiva somente após a atividade associada aos IMs ter sido minimizada em virtude do enriquecimento em seus constituintes mais nobres ou destacamento dos mesmos, dando suporte à hipótese previamente apresentada para explicar o comportamento anódico inicial. É importante enfatizar que a seqüência de eventos proposta somente é válida em eletrólitos com agressividade extremamente baixa, onde a matriz da liga é apenas levemente atacada pela presença de espécies agressivas e a corrosão por pite da matriz não é muito favorecida. Por outro lado, para as curvas apresentadas na Figura, o fato de que apenas uma ligeira despolarização da reação anódica é verificada indica apenas um leve aumento da atividade superficial com o aumento do tempo de imersão. Entretanto, como cada uma das curvas foi obtida a partir de amostras diferentes e, como já verificado na caracterização experimental, a microestrutura superficial da liga é bastante heterogênea, podendo, portanto, variar entre amostras diferentes. Desta maneira, os resultados encontrados podem configurar apenas uma variabilidade na condição superficial das diferentes amostras expostas.

Figura 5.42– Curvas de polarização anódicas e catódicas, obtidas após diferentes períodos de imersão, para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹. Cada uma das curvas foi obtida a partir de ensaios independentes partindo do OCP.

Figura 5.43 – Curvas de polarização anódica para a liga AA 2024-T3, obtidas após 72 horas e 120 horas de imersão em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.

Em concordância com o apresentado na literatura (Buchheit et al., 1997; Guillaumin e Mankowski., 1998; Chen et al., 1996; Blanc et al., 2003; Ilevbare et al., 2004; Campestrini et al., 2004), a caracterização microestrutural por MEV/EDS mostrou que a corrosão dos IMs leva ao enriquecimento dos mesmos em seus constituintes mais nobres que, por sua vez, pode ativar a reação catódica, conduzindo a um processo

autocatalítico como proposto por Yasakau et al. (2006) A despolarização do ramo catódico pode ser explicada pelo enriquecimento em cobre das partículas, uma vez que a sobretensão para as reações catódicas de redução do O_2 e do H^+ é menor sobre este metal do que sobre a superfície de Al oxidada (Buchheit et al., 2001). As curvas deixam evidente que o processo catódico é controlado pela difusão do oxigênio, como pode ser constatado pela corrente limite, que se apresenta bem definida em todas as curvas.

A mesma sequência de investigação, acompanhamento da variação do OCP e curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas em solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, os resultados estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.44 e 5.45. Para as curvas de polarização a metodologia adotada foi a mesma descrita para os experimentos na solução menos concentrada, ou seja, cada curva foi obtida a partir de um experimento independente e partindo do OCP. A título de comparação, na Figura 5.44, a variação do OCP para a solução de NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ também é apresentada, nesta mesma Figura, para mostrar a boa reprodutibilidade do OCP duas curvas para a solução $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ são apresentadas, mostrando-se completamente sobrepostas.

Figura 5.44 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) para a liga AA 2024-T3 em solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A título de comparação também é apresentada a variação do OCP para a solução de NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (platô mais baixo de potencial). Duas curvas para a solução NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ são apresentadas, as quais se mostram sobrepostas.

As curvas apresentadas na Figura 5.44 mostram uma diminuição do OCP com o aumento da concentração de cloretos em solução, o que está de acordo com o esperado em uma solução mais concentrada. Ferrari et al. (2008) investigando o comportamento eletroquímico de ligas de Al de elevada resistência mecânica em soluções com diferentes concentrações de cloreto, verificaram também esta tendência, os autores também verificaram uma dependência logarítmica entre o OCP e a concentração de cloretos. Os resultados evidenciam também que, mesmo para a solução mais concentrada, o OCP não apresenta oscilações, indicando que, durante o período investigado, a corrosão por pites da matriz não domina o comportamento eletroquímico da amostra. Este aspecto é confirmado pelas curvas de polarização anódicas, que, assim como na solução menos concentrada, não apresentaram comportamento passivo.

As curvas de polarização anódica, mostradas na Figura 5.45, apresentaram uma ligeira polarização com o aumento do tempo de imersão, o que pode ser o resultado tanto de uma diminuição da atividade superficial: IMs que se tornam cada vez mais pobres em seus constituintes menos nobres em virtude da dissolução seletiva no OCP, e, portanto, apresentam um comportamento anódico menos ativo, ou então da variabilidade entre amostras diferentes, como já discutido para as amostras imersas na solução menos concentrada.

Figura 5.45 – Curvas de polarização anódica e catódica obtidas após diferentes períodos de imersão para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹. Cada uma das curvas foi obtida a partir de ensaios independentes partindo do OCP.

As curvas catódicas, com o tempo de imersão, obtidas em solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹, não mostraram uma tendência bem definida; apresentando uma ligeira despolarização entre 30 minutos e 4 horas e depois uma ligeira polarização entre 4 e 12 horas, principalmente no que concerne à resposta no patamar de controle por difusão da reação de redução do Oxigênio. Para explicar tal comportamento poderíamos tentar nos basear na possibilidade de ativação progressiva da reação catódica nos IMs pelo seu enriquecimento em cobre, explicando a despolarização inicial (entre 30 minutos e 4 horas), posteriormente, um eventual destacamento de IMs da superfície da amostra (em virtude, por exemplo, da dissolução da matriz ao seu redor) seria responsável pela polarização verificada entre 4 e 12 horas. Entretanto, preferimos atribuir tal resposta a uma eventual variabilidade entre as diferentes amostras preparadas. Por sua vez, para a situação de baixas sobretensões catódicas verifica-se claramente uma maior ativação das curvas para tempos mais curtos de imersão, isto poderia estar relacionado a um eventual ataque dos constituintes mais nobres dos IMs (principais responsáveis pela sustentação das reações catódicas) pela própria solução teste no OCP. Desta maneira, quanto maior o tempo de imersão menor a área catódica disponível e menor a ativação da reação. No patamar de controle por difusão do oxigênio este processo não seria válido, porque, nesta situação, o aporte de oxigênio à superfície é que controla a velocidade da reação, da mesma maneira que ocorreu na solução menos concentrada.

A Figura 5.46 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização anódica e catódica para as duas concentrações de cloreto investigadas após 30 minutos (a) e 12 horas (b) de imersão nos eletrólitos teste. Os dois diagramas mostram que a curva anódica é mais despolarizada na solução mais concentrada, estando este comportamento de acordo com o esperado para uma solução mais agressiva. A grande diferença de comportamento verificada pode ser atribuída ao ataque da matriz da liga pela solução mais concentrada em cloreto associada a uma maior dissolução dos IMs. Por outro lado, para as curvas catódicas, observa-se que para tempos mais curtos de ensaio, 30 minutos, a curva de polarização catódica é mais despolarizada para a solução mais concentrada, Figura 5.46 (a). Entretanto, para tempos longos de imersão, 12 horas, a curva catódica apresenta-se ligeiramente mais polarizada na solução mais concentrada em cloretos, Figura 5.46 (b). Como no item anterior, poderíamos justificar tal mudança de comportamento por um eventual ataque mais acentuado tanto dos IMs como da matriz, na solução mais concentrada, o que levaria ao eventual destacamento de IMs da superfície levando a uma diminuição da densidade de defeitos na superfície, esta hipótese está apoiada nas maiores

correntes de dissolução anódica encontradas para a solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹. Entretanto, tendo em vista as heterogeneidades encontradas na microestrutura das diferentes amostras utilizadas, preferimos creditar o comportamento observado a este fator. Conclusões mais precisas sobre este aspecto necessitariam de um estudo mais detalhado, utilizando amostras da liga com microestrutura mais controlada.

(a)

(b)

Figura 5.46 – Curvas de polarização anódica e catódica para a liga AA 2024-T3 em soluções de NaCl 0,001 mol . L⁻¹ e 0,01 mol . L⁻¹: (a) 30 minutos de imersão; (b) 12 horas de imersão.

A última etapa desta seção consistiu em investigar o tipo de dissolução ao qual estão sujeitos os IMs na matriz da liga. O mecanismo de dissolução anódica dos IMs, que aponta a corrosão preferencial dos constituintes mais ativos das partículas, apesar de algumas poucas discrepâncias, já é relativamente bem aceito, como descrito na revisão de literatura. Por outro lado Zhu e Van Ooij (2003) sugeriram uma possível dissolução da matriz ao redor dos IMs devido ao aumento do pH local gerado pelas reações catódicas. Por sua vez, Buchheit et al. (2001) sugeriu que a obtenção de curvas catódicas partindo de potenciais mais negativos em direção ao OCP poderia causar modificações nos IMs alterando as respostas obtidas. Em trabalho recente Boisier (2008) verificou um acentuado ataque dos IMs durante polarização catódica em solução de Na_2SO_4 , o autor atribuiu esta resposta ao ataque químico do Al e do Mg presentes nas partículas devido ao aumento local do pH causado pelas reações catódicas. O autor (Boisier, 2008) reporta também que, tamponando a solução de sulfato o ataque catódico aos IMs era suprimido, o que reforça a hipótese de dissolução catódica dos mesmos.

5.6.2 Avaliação do efeito químico no comportamento de corrosão da AA2024-T3

Para verificar a possibilidade de dissolução anódica (eletroquímica) e catódica (química) dos IMs diferentes amostras da liga 2024-T3 foram polarizadas potenciostaticamente a um potencial anódico e a um potencial catódico por curtos períodos de tempo em solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e em solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Em seguida os IMs presentes na superfície destas amostras, foram observados por MEV.

A Figura 5.47 apresenta as imagens obtidas para as amostras polarizadas anodicamente a um potencial de -450 mV/ECS , por um período de 2 minutos, em solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Este potencial estava 100 mV acima do OCP que, no momento da polarização, era de -600 mV/ECS . A corrente inicial observada era de $7,6 \mu\text{A}$ e ao final dos 2 minutos de polarização era de $130 \mu\text{A}$, indicando um grande aumento da dissolução.

Figura 5.47 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potenciostática anódica por um período de 2 minutos em NaCl 0,01 mol .L⁻¹. (a), (b) e (c): Al-Cu-Mg (fase S) e (d) Al-Cu-Mn-Fe.

As imagens da Figura 5.47 (a), (b) e (c) indicam um leve ataque ao redor dos IMs da fase S bem inferior ao observado na caracterização microestrutural após imersão no mesmo eletrólito, porém no OCP. Quanto ao IM Al-Cu-Mn-Fe, Figura 5.47 (d), nenhum ataque foi observado.

A Figura 5.48 apresenta as micrografias obtidas após polarização catódica da AA2024-T3 em NaCl 0,01 mol .L⁻¹, também por 2 minutos. Neste caso, as amostras foram polarizadas a – 800 mV/ECS sendo que o OCP inicial da amostra era de – 600 mV/ECS. No potencial escolhido para polarização a corrente catódica se encontra controlada pela difusão do oxigênio. A corrente inicial era de -9 μA e ao final dos 2 minutos de polarização era de -7,9 μA.

Figura 5.48 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na liga AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em NaCl 0,01 mol .L⁻¹. (a) vista geral, (b) e (d): Al-Cu-Mg (fase S) e (c) Al-Cu-Fe-Mn (IM central) e fase S.

Assim como para a amostra polarizada anodicamente o ataque observado concentrou-se nos IMs fase S (Figuras 5.48 (b), (c) e (d)) e, nestas condições (após polarização catódica potencioestática), o ataque pareceu um pouco mais acentuado do que para a amostra polarizada anodicamente, Figura 5.47. Os IMs de Al-Cu-Mn-Fe não apresentaram ataque.

O mesmo procedimento foi utilizado, porém polarizando amostras em solução 0,1 mol .L⁻¹ de Na₂SO₄. Esta solução foi escolhida devido à capacidade dos íons sulfato em passivar o alumínio, o que, possivelmente, permitirá evidenciar de modo mais contundente a dissolução catódica dos IMs (Boisier, 2008). A amostra foi polarizada potencioestaticamente, por 2 minutos, em um potencial anódico de -380 mV/ECS, sendo o OCP de - 480 mV/ECS. A corrente inicial era de 4 µA e ao final dos 2 minutos de polarização era de 2,2 µA. Esta diminuição de corrente comprova que a matriz deve se encontrar protegida de dissolução na condição empregada, já que na solução de cloretos a corrente aumentou mais de uma ordem de grandeza entre o início e o final do procedimento. A Figura 5.49, apresenta as micrografias referentes a esta amostra.

IMs Al-Cu-Mg (fase S)

Figura 5.49 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na liga AA2024-T3, após polarização potencioestática anódica por um período de 2 minutos em Na_2SO_4 0,1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$. Todos os IMs apresentados são de Al-Cu-Mg (fase S).

Assim como para a amostra polarizada em NaCl 0,01 mol $\cdot \text{L}^{-1}$, quando observado ataque, este ocorreu nas partículas da fase S e foi pouco acentuado. Apesar de ter sido utilizada uma solução de sulfato mais concentrada que a solução de cloreto, o grau de ataque foi equivalente. Os IMs de Al-Cu-Mn-Fe não apresentaram corrosão.

Dando sequência à comparação, uma amostra foi polarizada catodicamente por 2 minutos, a um potencial de -1000 mV/ECS, sendo o OCP de -480 mV/ECS. O potencial foi escolhido de modo a polarizar a amostra na região do patamar de controle por difusão da reação de oxigênio. Neste caso, a corrente inicial era de -20 μA e ao final dos 2 minutos de polarização era de -10 μA . As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 5.50 e 551.

IMs Al-Cu-Mg (fase S)

Figura 5.50 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em Na_2SO_4 0,1 mol .L⁻¹. Todos os IMs apresentados são de Al-Cu-Mg (fase S).

Analisando as imagens da Figura 5.50, o ataque dos IMs presentes parece ter sido pouco acentuado e até menor que para a amostra polarizada catodicamente em NaCl 0,01 mol .L⁻¹. No entanto, as imagens de elétrons secundários, Figura 5.51, permitem observar que a polarização catódica da liga AA2024-T3 em solução de sulfato conduziu a uma corrosão considerável tanto dos IMs quanto da matriz.

Regiões gerais da amostra

Figura 5.51 – Micrografias obtidas por MEV para IMs presentes na AA2024-T3, após polarização potencioestática catódica por um período de 2 minutos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As imagens são de elétrons secundários para regiões gerais da amostra.

As observações feitas por MEV e apresentadas nas Figuras 5.47 a 5.51, possibilitam uma avaliação inicial do efeito químico dos íons agressivos (Cl^- e SO_4^{2-}) e do efeito do pH no processo de corrosão dos IMs, citado por Zhu e Ooij (2003).

Para as amostras polarizadas anodicamente, o efeito mais agressivo do cloreto no processo de corrosão dos IMs fica evidente tanto pelos valores de corrente observados, antes e após a polarização potencioestática (inicial $7,6 \mu\text{A}$ final $130 \mu\text{A}$ para cloreto enquanto que para sulfato a inicial foi de $4 \mu\text{A}$ e a final de $2 \mu\text{A}$), quanto pelas observações por MEV, Figuras 5.47 e 5.49. Isto pode ser explicado pela forte atividade observada nas curvas de polarização quando em meio de cloreto enquanto que o íon sulfato age protegendo a matriz de alumínio da liga. Apesar das imagens obtidas por MEV, para polarização anódica potencioestática, Figuras 5.47 e 5.49, parecerem equivalentes em termos de ataque do IMs, devemos considerar que a solução de cloreto utilizada era 10 vezes menos concentrada que a solução de sulfato.

No que se refere às amostras polarizadas catodicamente, outro comportamento foi observado. O efeito agressivo dos íons sulfato foi mais evidente. Quando polarizada

catodicamente em meio de cloreto, a liga AA2024-T3 apresentou valores de corrente aproximadamente constantes (inicial $-9 \mu\text{A}$ e a final de $-8 \mu\text{A}$) o que já era esperado uma vez que as curvas de polarização catódicas neste eletrólito apresentam densidade de corrente limite indicando controle por difusão de oxigênio, como discutido no item 5.6.1. O efeito agressivo sobre os IMs durante a polarização catódica seria em função do aumento do pH, levando a uma dissolução catódica como proposto por Zhu e Ooij (2003), porém, diferentemente destes autores acreditamos que esta dissolução deverá estar em grande parte concentrada dentro dos IMs, como sugere Boisier (2008). A reação de redução do oxigênio gera íons OH^- com conseqüente aumento do pH, sabe-se que tanto o Al como o Mg presente nos IMs são anfóteros e se dissolvem em pH alcalino. O emprego de uma solução de sulfato, que ajuda a manter a passividade da matriz, potencializou a resposta de dissolução dos IMs. A partir dos resultados obtidos verifica-se que os IMs presentes na liga 2024-T3, quando expostos em meios contendo cloretos, sofrem tanto dissolução anódica (processo eletroquímico) como dissolução catódica (processo químico incentivado pelo aumento local do pH).

É importante ressaltar que este é um estudo preliminar sobre o efeito do pH e dos íons Cl^- e SO_4^{2-} , no comportamento de corrosão da AA2024-T3, sendo necessário um maior aprofundamento.

5.6.3 Estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 5.52 (a) apresenta a resposta de impedância, sob a forma de diagrama de Bode, para a liga em estudo após 45 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir da análise deste diagrama apenas duas constantes de tempo são perceptíveis: uma na região de frequências intermediárias (MF), e outra na região de baixas frequências (BF). A Figura 5.52 (b) apresenta o gráfico do logaritmo da parte imaginária da impedância versus a frequência para o mesmo diagrama. Neste último tipo de representação a ocorrência de três constantes de tempo está indicada por setas (aquela situada na região MF encontra-se enfatizada). Em trabalho recente Jorcin et al. (2006) demonstraram que o tratamento da região de altas frequências (AF) dos diagramas de impedância, com representação apenas da parte imaginária da mesma em função do logaritmo da frequência, pode revelar aspectos importantes dos processos eletroquímicos que estão ocorrendo na interface, principalmente devido ao fato de que esta componente da impedância não apresenta em seu valor contribuição da resistência do eletrólito. Este aspecto é especialmente relevante em eletrólitos de baixa condutividade como o empregado no presente estudo que apresentou

$9.4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. A influência da elevada resistência do eletrólito sobre a parte real na região AF impede a identificação de fenômenos nesta região de frequências quando utilizada a representação tradicional de Bode.

Figure 5.52 – (a) Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 em solução NaCl 0,001 mol .L⁻¹; (b) representação da parte imaginária da impedância do diagrama apresentado em (a) em função da frequência, evidenciando três constantes de tempo; (c) diagramas de Nyquist para AA2024-T3 em solução NaCl 0,001 mol .L⁻¹; (d) Diagramas de Bode correspondentes aos dados apresentados em (c), após retirada da contribuição do eletrólito.

As Figuras 5.52 (c) e (d) apresentam a evolução da impedância da liga com o tempo de imersão. Nestes diagramas a contribuição da resistência do eletrólito foi eliminada. Para permitir uma melhor comparação o diagrama da Figura 5.52 (a) também foi incluído nestas Figuras após tratamento da região AF. Durante todo o período do teste, de aproximadamente 65 horas, quase nenhuma modificação foi observada seja no módulo da impedância ou na forma dos diagramas de Nyquist, que praticamente não evoluíram,

confirmando a pouca agressividade do eletrólito teste em relação à matriz, como já sugerido pelas curvas de OCP, Figura 5.41, e pelas curvas de polarização apresentadas na Figura 5.42. Por outro lado, os diagramas de ângulo de fases de Bode com tratamento da parte em AF (Figura 5.52 (d)) mostram claramente a existência de três constantes de tempo na faixa de frequência investigada. A análise destes diagramas mostra que ocorre um aumento na resposta capacitiva da constante de tempo AF com o aumento do tempo de imersão, o que é acompanhado por um deslocamento do máximo do ângulo de fases para frequências menos elevadas. Por sua vez, as duas constantes de tempo em frequências mais baixas foram pouco afetadas pelo tempo de exposição ao eletrólito, praticamente não apresentando evolução com o tempo.

Os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 5.52(c) mostram que, no limite BF, o comportamento de impedância é controlado por um processo com tendências de controle por difusão que, na literatura, tem sido associado à ocorrência de corrosão por pite (Shih et al., 1989; Conde et al., 1997). Porém a análise desta tendência BF, em conjunto com as curvas de polarização catódica apresentadas precedentemente, Figura 5.42, indica que este processo seria a difusão do oxigênio. De acordo com nossa interpretação, estas reações ocorreriam principalmente sobre os IMs mais nobres (Al-Cu-Fe-Mn-(Si) ou Al-Cu-Mg após processo de corrosão seletiva) presentes na microestrutura da liga, e estaria limitada pelo acesso dos reagentes às regiões mais catodicamente ativas.

Para uma avaliação mais quantitativa das respostas de EIS em solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹, um circuito equivalente (EC) foi usado para ajustar os dados experimentais. O circuito proposto é apresentado na Figura 5.53 (a), juntamente com seu modelo físico. Na Figura, uma imagem geral da superfície da liga é também apresentada, Figura 5.53 (b), junto com o ajuste representativo de um diagrama selecionado, Figura 5.53 (c). Os resultados globais do ajuste para os diagramas obtidos até 62 horas são apresentados na Tabela 5.5. Os diagramas comparativos da Figura 5.53 (c) e os baixos valores de chi-quadrado para todos os diagramas da Tabela 5.5, indicam que o circuito equivalente proposto está adequado ao ajuste dos dados experimentais. Além disso, é importante enfatizar que os erros envolvidos no ajuste foram quase sempre inferiores a 10%, com os maiores valores ocorrendo no domínio BF, e somente quando grande dispersão dos dados experimentais foi observada. No circuito proposto, para um melhor ajuste dos dados experimentais, houve necessidade de substituir duas das capacitâncias por elementos de fase constante (CPE). Isto ocorre devido à não homogeneidade da superfície, que gera uma resposta distribuída (Schmutz e Frankel, 1998b; Blanc et al., 2003).

Figure 5.53 – (a) Circuito equivalente utilizado para interpretar os dados de EIS para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol .L⁻¹ e seu modelo físico associado; (b) micrografia obtida por MEV, representativa da superfície da liga; (c) exemplo de resultado de ajuste para um diagrama de EIE selecionado (48,5 h).

Tabela 5.5 – Valores para os elementos passivos do circuito equivalente da Figura 5.53(c) obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.

	Tempo (h)											
	7.4	11	14	18	24.5	31.5	35	42	45	48.5	55.5	62
Rox $\Omega.cm^2$	600	585	568	519	522	540	572	650	707	819	1090	1240
Rct $k\Omega.cm^2$	8.0	12.0	11.4	8.4	7.2	6.6	6.7	5.7	6.2	5.6	5.7	5.1
Rcor $k\Omega.cm^2$	46.0	36.0	26.5	17.7	46.5	19.9	25.0	11.8	28.9	18.7	20.6	33.5
CPEox $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	164	194	194	188	186	170	170	155	154	148	143	130
Cdl $\mu F.cm^{-2}$	20.0	23.3	26.1	29.6	34.4	36.3	35.5	32.8	32.3	29.6	24.3	23.7
CPEcor $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	211	272	406	475	613	559	545	605	544	566	566	487
$\alpha(ox)$	0.55	0.52	0.54	0.55	0.57	0.59	0.59	0.61	0.62	0.62	0.63	0.65
$\alpha(corr)$	0.85	0.93	0.90	0.82	0.82	0.75	0.73	0.79	0.74	0.76	0.79	0.73
Chi-squared ($\times 10^3$)	1.7	0.32	0.40	0.44	0.43	0.53	0.68	0.53	0.56	0.54	0.81	0.49

No circuito equivalente proposto o par Rox//CPEox representa a resposta dos defeitos na camada de óxido. Como já demonstrado na caracterização microestrutural, e fortemente evidenciado na Figura 5.53 (b), há um grande número de IMs na microestrutura da liga. Levando em conta estes fatos, e considerando a faixa de frequência AF na qual esta constante de tempo aparece (entre 10 kHz e 100 Hz), a mesma pode ser atribuída a uma camada de óxido com muitos defeitos, correspondentes principalmente aos IMs. Os valores do expoente da CPE (α_{ox}) próximos de 0,5 sugerem que a liga AA2024-T3 comporta-se como um eletrodo poroso, no qual os poros seriam os pontos fracos, representados, principalmente, pelos IMs e pela matriz ao seu redor. Como evidenciado nas análises EDS, à medida que o tempo de imersão aumenta, os IMs são dissolvidos seletivamente tornando-se mais ricos em seus constituintes mais nobres, em paralelo uma camada de óxido (provavelmente associada a produtos de corrosão) é formada na superfície das partículas. Propõe-se que esta sequência de eventos seja encarada como uma regeneração da camada de óxido, uma vez que seria muito improvável que as medidas de EIS fossem capazes de diferenciar as características de uma camada de óxido formada sobre a matriz ou sobre os IMs. Isto explicaria o aumento da capacitância da constante de tempo AF observado para maiores períodos de imersão (maiores que 14 horas), bem como o aumento progressivo no

expoente do CPE (α_{ox}). Conseqüentemente, a tendência geral mostra um aumento nos valores de R_{ox} , indicando a diminuição da contribuição destas regiões com defeitos (IMs muito ativos) para esta resposta de constante de tempo. As curvas de polarização anódica apresentadas nas Figuras 5.42 e 5.43 dão suporte a este raciocínio, uma vez que se verifica uma evidente polarização das mesmas com o tempo de ensaio. Vale enfatizar que, no que se refere à interpretação física da dependência da resposta desta constante de tempo, parece haver um delicado equilíbrio entre a camada de óxido formada sobre a matriz da liga, a qual é apenas levemente sensível à corrosão na presença de baixas concentrações de cloreto, e os IMs extremamente ativos e a matriz ao redor destes, os quais são abundantes na microestrutura da liga e são corroídos seletivamente, tendo sua atividade eletroquímica intrínseca diminuída com o aumento do tempo de ensaio. Finalmente, a progressiva ação das espécies agressivas (cloretos) sobre a camada de óxido presente sobre a matriz da liga poderia explicar o gradual deslocamento do pico do ângulo de fase associado a esta constante de tempo para frequências mais baixas com o aumento do tempo de imersão.

O ajuste da resposta para o par R_{ox}/C_{ox} durante períodos de imersão equivalentes àqueles apresentados na Figura 5.42, por exemplo, até 14 horas, está de acordo com a interpretação das curvas de polarização e com a caracterização microestrutural. Durante estas primeiras horas, caracterizadas por uma forte ativação eletroquímica dos IMs, há uma diminuição em R_{ox} associada com o aumento de C_{ox} , ambos indicando uma ativação progressiva de partículas eletroquimicamente inativas. Como observado na referida Figura, e já discutido anteriormente, ocorre uma despolarização tanto da reação anódica como da catódica, coerente com o aumento da atividade superficial. Esta concordância entre os resultados obtidos com duas técnicas diferentes é ainda mais relevante se considerarmos que as curvas de polarização e os diagramas de impedância foram obtidos com amostras diferentes.

A constante de tempo MF nos diagramas da Figura 5.52, representada pelo par R_{ct}/C_{dl} no circuito da Figura 5.53 (a), é atribuída às reações de transferência de carga que ocorrem na interface da matriz, devido à pouca agressividade da solução utilizada propõe-se que estas reações devem ocorrer prioritariamente nos defeitos da camada de óxido, principalmente nas proximidades dos IMs. Esta suposição é reforçada pelo valor quase constante de capacitância, próximo a $25 \mu F.cm^{-2}$, que é típico da capacitância da dupla camada elétrica. Com o aumento do tempo de exposição há uma pequena diminuição na R_{ct} , que é provavelmente devida à ação dos íons cloreto sobre a camada de óxido, enfraquecendo sua proteção e aumentando a área ativa.

Finalmente, a constante de tempo nas frequências mais baixas, R_{cor}/C_{cor} , é associada ao fenômeno de corrosão na matriz da liga, principalmente ao redor dos IMs enriquecidos em Cu. Nesta faixa de frequência, os dados experimentais de impedância caracterizaram-se por uma grande dispersão que se reflete na oscilação de R_{cor} observada na Tabela 5.5. Por outro lado, C_{cor} aumenta constantemente, indicando uma aceleração do processo interfacial. Deste modo há uma diminuição de α_{cor} , que, no início do período de exposição é superior a 0,8, indicando uma resposta quase capacitiva, tendendo à difusiva.

Como alternativa ao circuito equivalente proposto e discutido na Figura 5.53 e Tabela 5.5, outro circuito foi ajustado para os resultados de impedância obtidos em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹. Este circuito, juntamente com seu modelo físico associado é apresentado na Figura 5.54 e os valores para seus elementos são apresentados na Tabela 5.6.

Figura 5.54 – Alternativa de circuito equivalente utilizado para interpretar os dados de EIS para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol .L⁻¹ e seu modelo físico associado.

Tabela 5.6 - Valores para os elementos passivos do circuito equivalente da Figura 5.54 obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.

	Tempo (h)											
	7.4	11	14	18	24.5	31.5	35	42	45	48.5	55.5	62
Rox $\Omega.cm^2$	339	361	366	350	307	358	360	405	408	460	616	684
Rct $k\Omega.cm^2$	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.9	1.9	2.1	2.1	2.2	2.4	2.5
Rcor $k\Omega.cm^2$	73.0	65.0	88.3	33.4	70.0*	35.4	61.3	20	91.9	29.2	36.7	58.0
CPEox $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	157	194	224	232	183	222	214	206	195	191	204	195
Cdl $\mu F.cm^{-2}$	68.0	82.0	90.4	96.7	103.8	111.6	111.5	109.4	108.3	107.4	109.2	107.0
CPEcor $\mu F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	308	338	344	378	405	420	413	448	416	442	449	428
$\alpha(ox)$	0.54	0.51	0.51	0.52	0.57	0.55	0.56	0.58	0.59	0.59	0.59	0.60
$\alpha(corr)$	0.61	0.58	0.53	0.56	0.53	0.56	0.53	0.61	0.54	0.60	0.61	0.60
Chi-squared (x 10 ⁻³)	2.68	0.55	1.04	1.07	0.47	1.4	1.4	1.2	1.1	1.1	1.9	1.9

* valor fixado para possibilitar o ajuste do circuito.

Assim como para o circuito proposto na Figura 5.53, os erros envolvidos neste último ajuste foram inferiores a 10%, com exceção do domínio BF onde os valores de erro eram maiores e para o tempo de 24,5 horas foi necessário fixar o valor de Rcor (valor em negrito na tabela 5.6) para que o ajuste fosse efetuado. Da mesma maneira, duas das capacitâncias foram substituídas por elementos de fase constante (CPE).

Para este circuito o par Rox//CPEox representa a camada de óxido sobre os IMs, e que foi detectada em todas as análises por EDS quando as partículas se encontram corroídas. Assim como para o circuito proposto inicialmente, os valores de α_{ox} são da ordem de 0,5 confirmando o comportamento de eletrodo poroso da liga AA2024-T3. O aumento dos valores de capacitância, até 18 horas de imersão, e uma tendência ao aumento de α_{ox} com o tempo de imersão também ficam evidenciados. Contrariamente ao proposto no circuito da Figura 5.53, este par está em série com os demais, o que, fisicamente, significa que esta camada de óxido é completamente permeável à passagem do eletrólito. Além do mais, neste modelo, as medidas de impedância seriam insensíveis à presença da camada de óxido presente sobre a matriz da liga.

Os demais componentes deste novo circuito (R_{ct}/C_{dl} e R_{cor}/CPE_{cor}) têm a mesma interpretação física do previamente utilizado. Porém os valores obtidos a partir do ajuste apresentaram diferenças e tendências diferentes. Os valores de R_{ct} para este novo circuito foram inferiores àqueles apresentados na Tabela 5.5, o que está de acordo com o fato de que todo o sinal passa através dos IMs. Por outro lado, para este último ajuste ocorre um aumento de C_{dl} (quando comparado ao anterior), que apresenta valores de $10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$ até 18 horas de imersão e passa a $10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}$ para tempos superiores. Desta maneira os valores obtidos com este novo ajuste se distanciam ainda mais dos normalmente atribuídos à capacitância da DCE, tipicamente de $10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$.

Os valores de R_{cor} para este novo circuito também apresentaram oscilações, advindas da dispersão dos dados BF, sendo, porém superiores aos anteriormente obtidos (Tabela 5.5) em função dos menores valores de R_{ct} obtidos.

Para os dois ajustes o CPE_{cor} aumentou constantemente (Tabela 5.5 e 5.6). Já o α_{corr} permaneceu constante para este circuito e próximo a 0,5 indicando uma resposta difusiva durante todo o período considerado, o que se encontra em forte acordo com os resultados dos diagramas de impedância nesta região.

Comparando os resultados dos ajustes obtidos com os dois circuitos equivalentes propostos, pode-se dizer que os dois são adequados para a simulação dos resultados experimentais de impedância, o que está de acordo com a teoria de ajustes de diagramas de impedância com circuitos equivalentes que diz que mais de um circuito pode ajustar igualmente bem resultados de impedância (Bonora et al., 1996). Na nossa avaliação o circuito da Figura 5.53 é mais adequado para o ajuste dos dados AF, enquanto o da Figura 5.54 representa melhor o comportamento BF (comportamento difusivo), já que os expoentes da CPE aproximam-se bastante de 0,5.

A Figura 5.55 apresenta os diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão da liga AA2024-T3 em solução de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Assim como para a solução menos concentrada praticamente não houve variação do módulo da impedância com o tempo de ensaio, indicando que a amostra é estável no meio em questão. Além do mais os diagramas de Nyquist também mostraram a presença de apenas duas constantes de tempo capacitivas, sendo que aquela em mais baixa frequência também apresenta aparência de controle por difusão, embora de uma maneira menos evidente que nos diagramas da Figura 5.52. Entretanto, após o tratamento da região AF, retirando a contribuição da resistência do eletrólito sobre a componente real da impedância, os diagramas de Bode, mostraram a existência de três constantes de tempo, assim como na

solução mais diluída. Porém contrariamente ao que se observou na Figura 5.52 (d), ocorreu apenas uma pequena evolução da constante de tempo AF com o aumento do tempo de ensaio, o que pode ser associado à maior agressividade da solução eletrolítica com relação ao material. Seguindo a mesma linha de raciocínio empregada para a análise e proposição do circuito equivalente apresentado na Figura 5.53 a constante de tempo AF é atribuída à resposta de uma camada de óxido defeituosa, onde os principais defeitos seriam os IMs (locais mais propícios para a ocorrência das reações de corrosão afetando a liga). Em função da maior agressividade da solução mais concentrada o fenômeno de “reparação” da camada não ocorreria. Além do mais, em virtude da maior concentração de cloretos na solução, a camada de óxido formada sobre a matriz deve ser naturalmente mais suscetível ao ataque corrosivo, daí a resposta AF dos diagramas da Figura 5.55 ser menos capacitiva que na Figura 5.52 (solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹). Os demais pares correspondem aos anteriormente discutidos quando da apresentação dos resultados obtidos na solução mais diluída.

Figura 5.55 - Diagramas de impedância para a liga AA 2024-T3 em solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹. Na legenda dos diagramas se encontra indicado o tempo de imersão da amostra no eletrólito teste antes da realização do ensaio. Dados tratados na região AF de modo a eliminar a contribuição do eletrólito sobre a componente real da impedância.

Surpreendentemente, apesar da agressividade relativamente elevada da solução de NaCl 0,01 mol .L⁻¹ para a liga AA 2024-T3, os diagramas da Figura 5.55 apresentaram valores de módulo de impedância relativamente estáveis em função do tempo de exposição ao eletrólito teste. A Figura 5.56 apresenta uma comparação entre dois diagramas de Nyquist obtidos em soluções 0,001 mol .L⁻¹ e 0,01 mol .L⁻¹ após tempos de imersão

equivalentes. Os tempos foram escolhidos de maneira que a resposta eletroquímica dos experimentos de impedância pudesse ser analisada em conjunto com as curvas de polarização apresentadas na Figura 5.46 (b). Apesar de nesta última Figura a curva de polarização anódica obtida na solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentar-se nitidamente mais despolarizada que na solução menos concentrada, indicando processos anódicos mais fáceis, os diagramas apresentados na Figura 5.56 mostram impedâncias com valores bastante semelhantes para os dois meios, indicando comportamento de corrosão semelhante no OCP. Esta resposta reforça a hipótese de que nas condições em estudo a difusão do oxigênio é a etapa controladora da corrosão da liga. Deste modo, como, muito provavelmente, a fração da superfície recoberta com IMs em ambas as amostras deve ser semelhante, a velocidade da reação de redução deve ser semelhante (como comprovado pelas curvas catódicas da Figura 5.46 (b)), tornando as respostas de impedância muito parecidas no OCP.

Figura 5.56 – Diagramas de Nyquist para a liga AA 2024-T3 após imersão em solução de NaCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 11 horas.

Ainda analisando a Figura 5.56 observa-se que na região BF o controle de difusão para a amostra imersa na solução de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ é menos definido. Isto pode ser consequência da influência do ataque da matriz pelo eletrólito mais agressivo. Desta maneira teríamos uma maior contribuição da componente anódica (dissolução do metal) na constante de tempo BF dos diagramas de impedância.

Com o objetivo de consolidar as conclusões a respeito do papel dos IMs na corrosão da liga AA2024-T3 experimentos foram realizados com Al puro em solução de NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram bastante diferentes daqueles apresentados pela liga AA2024-T3 e serviram para consolidar algumas das hipóteses utilizadas para explicar o comportamento eletroquímico desta última.

A Figura 5.57 apresenta a variação do OCP, para duas amostras do metal puro (99,99%), com o tempo de imersão no eletrólito teste, como para a liga, a resposta foi acompanhada até 12 horas de imersão. Contrariamente ao verificado com a liga, e mais em acordo com o que se espera de um metal passivo, verifica-se que, após um período inicial de estabilidade do OCP, ocorreram grandes picos no valor do potencial, indicando a iniciação da corrosão por pites. Entretanto, se observarmos o comportamento da curva da Figura 5.57 antes do início da corrosão localizada, é possível verificar a ausência completa de oscilações. Por sua vez para a liga AA2024-T3, Figura 5.41, pequenas oscilações no OCP ocorrem, durante todo o período de ensaio, provavelmente relacionadas à atividade eletroquímica associada aos IMs.

Figura 5.57 – Variação do potencial de circuito aberto para o Al puro em solução de NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Na Figura 5.58 estão apresentadas as curvas de polarização anódica para o Al puro após 4 e 12 horas de imersão no eletrólito teste. Em concordância com o comportamento de OCP, verifica-se um claro comportamento passivo para o metal para a curva obtida na região de estabilidade do OCP (4 horas), enquanto para a curva obtida após

12 horas um comportamento ativo foi verificado, em concordância com o fato de que o material já está sob influência da corrosão por pites.

Figura 5.58 – Curvas de polarização anódica para o Al puro (99,99%) após 4 e 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹.

Os diagramas de EIS para o Al puro após diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹ estão apresentados na Figura 5.59. Os diagramas foram submetidos ao mesmo tratamento AF que os anteriores, ou seja, a resistência do eletrólito foi descontada da parte real da impedância. Observando os tempos na Figura 5.57 é possível constatar também que os mesmos foram obtidos em períodos onde a corrosão por pites do material ainda não havia sido iniciada. A observação destes diagramas mostra uma resposta clássica para o Al, onde existe uma tendência de fechamento do arco capacitivo em direção a uma resposta indutiva (De Wit e Lenderink; 1996; Aoki et al., 2001)

Figura 5.59 – Diagramas de impedância para o Al puro em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹. Os diagramas foram tratados de modo a eliminar a influência da resistência do eletrólito sobre a componente real da impedância.

Comparando os diagramas da Figura 5.59 com aqueles apresentados na Figura 5.52 (c) e (d), alguns pontos serão destacados e serão posteriormente comentados:

1. O valor do módulo da impedância é maior para o material puro que para a liga;
2. A impedância do metal puro diminui com o tempo de imersão;
3. Na faixa de frequência analisada não foi observado o controle por difusão na região BF dos diagramas de Nyquist obtidos para o metal puro;
4. Os pontos eletroquimicamente significativos, sob o ponto de vista dos experimentos de impedância, começaram em frequências mais baixas para o metal puro quando comparado com a liga;
5. Na região AF, após tratamento dos dados, não foi possível distinguir diferenças entre os diagramas no gráfico de ângulo de fases de Bode em função do tempo de imersão, e não foi possível identificar outra constante de tempo.

O maior valor do módulo de impedância para o Al puro em comparação com a liga é consequência da menor atividade superficial intrínseca do primeiro. A ausência dos IMs diminui a atividade superficial do metal puro, justificando esta resposta. Por sua vez, a diminuição da impedância com o tempo de imersão reflete o enfraquecimento progressivo da película passiva pela ação dos íons cloreto.

A não observação do controle de difusão na região BF nos diagramas obtidos para o Al puro dá suporte à proposição de que a corrosão da liga é controlada pela difusão do oxigênio até a superfície dos IMs. Como no material em questão, a priori, não existem pontos catódicos e anódicos preferenciais, a atividade eletroquímica ocorre igualmente em toda a superfície. Por sua vez, como as correntes envolvidas na corrosão de metais passivos são pequenas, não deve existir controle por difusão da reação do oxigênio. A Figura 5.60 apresenta curvas de polarização catódica obtidas para o Al puro após diferentes tempos de imersão no eletrólito em questão, para facilitar a comparação o diagrama foi construído com a mesma escala de potencial usada na Figura 5.42 (curvas de polarização para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol .L⁻¹). A comparação entre as duas Figuras mostra claramente que o controle por difusão do oxigênio é bem mais intenso e marcante nas curvas obtidas para a liga 2024-T3.

Figura 5.60 – Curvas de polarização catódica para o Al puro em solução de NaCl 0,001 mol .L⁻¹ após diferentes tempos de imersão.

O fato de que a resposta eletroquimicamente significativa dos diagramas de impedância tenha iniciado em frequências mais baixas para o metal puro quando comparada com a liga, dá suporte à hipótese de que a resposta AF dos diagramas para esta última esteja ligada principalmente às atividades dos IMs. De fato, a presença das partículas na liga é que dá origem as reações eletroquímicas rápidas que são detectadas na região AF dos diagramas de impedância. Como já proposto anteriormente, estes fenômenos estariam principalmente ligados à atividade intrínseca dos IMs assim como

entre os mesmos e a matriz da liga adjacente. Este raciocínio é apoiado pelo fato de não ter havido modificações da parte AF do diagrama de ângulo de fases de Bode quando da eliminação da influência do efeito da resistência do eletrólito sobre a parte real da impedância. Este último efeito apóia também a interpretação realizada durante a análise com circuitos equivalentes em que as modificações ocorridas na constante de tempo AF dos diagramas devem ser atribuídas às evoluções que ocorrem nos IMs com a exposição ao eletrólito teste.

5.7 Avaliação da Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET) para estudo das etapas iniciais da corrosão de ligas de alumínio e da AA2024-T3.

Até o momento, os resultados apresentados nesta tese referiram-se apenas ao AA2024-T3 em soluções de cloreto. Este item tem por finalidade descrever os resultados obtidos durante o estágio realizado no Grupo de Estudo de Corrosão e Efeitos Ambientais do Instituto Superior Técnico de Lisboa (GECEA/IST/Lisboa). Este estágio teve por objetivo a familiarização com a técnica localizada SVET, que não está disponível em laboratórios de pesquisa no Brasil, e verificar sua adequação ao estudo da corrosão da liga de alumínio AA2024-T3.

Conforme documentado na revisão da literatura, a susceptibilidade à corrosão localizada associada aos intermetálicos (IMs) da liga AA2024-T3 é bastante controversa (Guillaumin e Mankowski, 1998; Liao et al., 1998; Blanc et al., 2003; Szklarska-Smialowska, 1999; Obispo et al., 2000). Isto aponta para a necessidade de novos estudos desta liga principalmente utilizando técnicas eletroquímicas com elevado poder de resolução espacial, permitindo o acompanhamento da evolução de processos corrosivos locais *in-situ*.

Ainda na revisão da literatura foram descritos trabalhos que utilizaram SVET para estudar a liga AA2024-T3 (Battocchi et al., 2004; Aldykewicz et al., 1995; Simões et al., 2007). Nestes trabalhos, esta técnica foi aplicada para estudo de proteção catódica (Simões et al., 2007), utilizando pares galvânicos, para estudo do efeito do cério como inibidor de corrosão (Aldykewicz et al., 1995), e para simular uma superfície heterogênea de alumínio e cobre e alumínio e a liga 2024-T3 (Battocchi et al., 2004). Além destes, pesquisas de revestimentos isentos de cromo (He et al., 2000a) e para emprego de polímeros condutores sobre a liga AA2024-T3 (He et al., 2000b), também utilizaram tal técnica.

Pelo exposto na maioria dos trabalhos (Aldykewicz et al., 1995; Simões et al., 2007; He et al., 2000a, 2000b) pode-se notar que o enfoque principal é o estudo de

proteção da liga. A aplicação da SVET ao estudo do comportamento de corrosão da AA2024-T3 associado aos IMs ainda é deficiente.

5.7.1 Avaliação do erro de leitura do eletrodo vibrante – ensaios “brancos”

Em estudo da corrosão por pite iniciada em inclusões de MnS em aço inoxidável 316L, utilizando SVET, Vuillemin et al. (2003) consideraram que o eletrodo vibra em um gradiente de concentração de espécies dissolvidas que afetam o seu potencial e que, deste modo, uma pseudo-corrente será registrada ainda que na ausência de um campo elétrico. Além disso, sendo estes íons cloreto pode ocorrer adsorção dos mesmos no eletrodo vibrante, levando a erro nas leituras. No estudo daqueles autores (Vuillemin et al., 2003), volumes de HCl 1 M, da ordem de nanolitros, foram utilizados para avaliar a amplitude destas pseudo-correntes com as medidas realizadas sobre uma superfície isolante de resina epóxi. Vuillemin et al. (2003) concluíram que estas pseudo-correntes eram desprezíveis quando comparadas aos valores de corrente registrados durante o início de um pite, para aquele material.

O erro de leitura do eletrodo vibrante foi avaliado por meio de cinco mapas “brancos” obtidos sobre resina polida em solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹. Estes mapas são apresentados na Figura 5.61. Os valores médios de corrente e o respectivo desvio padrão de cada mapa são apresentados na Tabela 5.7.

Nos mapas de SVET apresentados neste trabalho, as regiões com tonalidades de azul representam correntes catódicas, enquanto que as regiões com tonalidades que variam de amarelo a vermelho representam as correntes anódicas. As áreas verdes indicam correntes próximas de zero.

Analisando os mapas e os valores médios de corrente obtidos para os ensaios em “branco”, tendo como eletrólito o NaCl 0,001 mol.L⁻¹, é possível observar que estes são próximos de zero. Assim como descrito por Vuillemin et al. (2003), tais valores não devem afetar as análises por SVET para o AA2024 – T3 e para o par AA2024 – T3/Al 99%, uma vez que, as correntes medidas para os processos que ocorrem nestes materiais são muito mais altas, como será apresentado no decorrer deste trabalho. Vale ressaltar que os cinco mapas foram obtidos em uma seqüência de cinco repetições e as faixas de corrente obtidas estiveram sempre próximas. No procedimento utilizado nos ensaios de SVET, para acompanhar os processos de corrosão, várias repetições são feitas para uma mesma amostra num mesmo volume de eletrólito. Desta forma, é importante conhecermos como varia o erro do eletrodo vibrante com o tempo de ensaio.

Figura 5.61 – “Branco”: mapas de SVET obtidos sobre a resina epóxi polida tendo como eletrólito $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabela 5.7 – Valores da média das correntes para cada mapa e respectivo desvio padrão, em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

	Mapa 1	Mapa 2	Mapa 3	Mapa 4	Mapa 5
Média	-0,04074	-0,00537	-0,00693	0,00122	0,00294
Desvio padrão	0,00076	0,00081	0,00082	0,00084	0,00079

5.7.2 Interpretação dos resultados de SVET

Conforme já descrito anteriormente, nas figuras de SVET, as regiões com tonalidades de azul representam correntes catódicas, enquanto que as regiões com tonalidades que variam de amarelo a vermelho representam as correntes anódicas. As áreas verdes indicam correntes próximas de zero. Para melhor compreensão destes mapas, a Figura 5.62 apresenta o detalhamento de um deles, juntamente com a imagem da superfície da amostra, ambos obtidos após 20 minutos de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. As setas observadas sobre a imagem da Figura 5.62(a) representam as correntes anódicas (setas vermelhas) e catódicas (setas azuis). Na Figura 5.62 (b), pode-se observar, além de regiões anódicas e catódicas, uma malha de pontos vermelhos sobrepostos ao mapa que indicam as linhas de medição durante o ensaio. A Figura 5.62 (c) resulta do tratamento dos dados obtidos para a linha indicada no mapa da figura 5.62 (b). Este tipo de tratamento permite acompanhar a evolução das correntes em uma linha com o tempo de ensaio. A associação das duas imagens e o tratamento dos dados em linha permite identificar e correlacionar as correntes dos mapas aos locais onde estão sendo geradas na amostra.

Figura 5.62 - Imagem e mapa do par galvânico AA2024-T3/Al 99%, obtidos por SVET, após 20 minutos de imersão em $NaCl$ $0,001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. (a) as setas na foto indicam as correntes anódicas (vermelhas) e catódicas (azuis); (b) os pontos vermelhos no mapa indicam onde as leituras de corrente foram realizadas e (c) mostra a evolução dos valores de corrente com o tempo para a linha indicada em (b).

5.7.3 Estudo do comportamento de corrosão do par galvânico AA2024-T3/Al 99% em NaCl 0,001 mol . L⁻¹

A SVET foi utilizada para estudo da liga AA2024-T3, acoplada e sem acoplamento galvânico com o alumínio 99%, em solução de cloreto de sódio, visando observar a nucleação e a repassivação de pites nos dois materiais. Por tratar-se de uma técnica que detecta correntes muito baixas o objetivo deste estudo era observar a formação dos pites logo em sua nucleação e acompanhar a evolução ou possível repassivação dos mesmos. Optou-se por utilizar um eletrólito de baixa concentração, NaCl 0,001 mol . L⁻¹, para evitar um ataque muito acentuado do material, uma vez que, como verificado nos capítulos anteriores, a superfície da liga é muito ativa.

A Figura 5.63 apresenta mapas de SVET para o tempo inicial, 4 horas e 8 horas de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹ para um par desacoplado galvanicamente, juntamente com as respectivas imagens obtidas nestes mesmos tempos de imersão.

Este primeiro ensaio permite explicar a importância do arranjo experimental e de se fazer a varredura sobre regiões de corrente zero, ou seja, fita adesiva ou resina. Os mapas da Figura 5.63 indicam uma região de correntes anódicas já evidenciada no tempo inicial de ensaio. Ao analisarmos os mapas de setas sobrepostos às imagens do eletrodo de trabalho, é possível notar que a origem das correntes anódicas é próxima às áreas de junção entre a resina e os metais. Assim, estas respostas estão muito provavelmente associadas à formação de frestas geradas em virtude da montagem do eletrodo de trabalho. Com o aumento do tempo de imersão, 4 horas e 8 horas, este efeito fica mais acentuado.

No caso específico destes mapas, a varredura foi feita somente sobre a região dos metais e o fluxo de correntes anódicas impediu a diferenciação e análise do comportamento dos dois metais expostos ao eletrólito. Uma visão mais generalizada dos processos talvez tivesse sido obtida caso a varredura tivesse sido estendida à fita adesiva, determinando até que limites de área da amostra as correntes anódicas e catódicas geradas estavam sendo detectadas. Independente do fato de ter ocorrido frestas no par analisado na Figura 5.63, proceder à varredura sobre a fita (ou resina quando for o caso) permite analisar de maneira mais precisa toda corrente que estiver emergindo ou imergindo da superfície.

Figura 5.63 – Mapas de corrente, obtidos por SVET, e respectivos mapas de setas sobrepostos às imagens do eletrodo de trabalho no momento do início da obtenção dos mapas, após 4 horas e 8 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Uma nova série de mapas com o par galvânico desacoplado foi obtida e são apresentados na Figura 5.64. Os resultados mostram que, para o par desacoplado galvanicamente, apenas as respostas de correntes referentes ao AA2024-T3 são detectadas. Para o mapa de tempo inicial (6 minutos) as respostas sobre o Al 99% devem-se,

continuação.

Figura 5.64 – Mapas de SVET e respectivas imagens obtidos para o par AA2024-T3/Al 99%, desacoplado galvanicamente, em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

Ao analisarmos as respostas de correntes associadas às imagens na Figura 5.64, observamos um forte ataque da AA2024-T3 com o tempo de imersão no eletrólito, principalmente para tempos mais longos. É interessante salientar que, ainda que com baixa resolução de imagem, foi possível associar as respostas dos mapas de corrente às regiões onde a corrosão está acontecendo, pelo desenvolvimento de regiões anódicas (vermelhas) e catódicas (azuis). Com o objetivo de melhor associar as respostas dos mapas de correntes aos fenômenos na superfície do par, ensaios foram realizados em intervalos de uma em uma hora, considerando o efeito do desacoplamento e posterior acoplamento do par galvânico, como mostram as Figuras 5.65 e 5.66.

5 minutos

1 hora e 5 minutos

2 horas e 5 minutos

3 horas e 5 minutos

Continua...

continuação.

Figura 5.65 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente.

7 horas e 5 minutos

8 horas e 5 minutos

9 horas e 5 minutos

Continua...

...continuação

Figura 5.66 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado galvanicamente.

Até 6 horas de ensaio os mapas foram obtidos com o par desacoplado galvanicamente. Mapas de setas foram sobrepostos às imagens visando uma melhor identificação das regiões onde os pites se formariam. Assim como observado nos mapas da Figura 5.64, a maior atividade detectada foi para a AA2024-T3 até pelo menos 3 horas de imersão quando alguns pontos com atividade anódica passaram a ser observados no Al 99%. Acompanhando a evolução do Al 99% até 6 horas de imersão podemos notar que estes pontos, apresentados nos quadros da Figura 5.65, nem sempre se localizavam na mesma região indicando uma possível nucleação e posterior repassivação de pites no material. O comportamento da AA2024-T3 foi predominantemente catódico (região de coloração azul no mapa) e esse comportamento é explicado pela presença de cobre em teores de cerca de 4% na liga AA2024-T3 (ver Tabela 4.1), o que causa um potencial maior para esta liga em relação ao do Al 99%. Porém, a análise da AA2024-T3 foi prejudicada pela evidência de corrosão por fresta em virtude do arranjo experimental que levou a corrosão por fresta. Ao completar 7 horas de imersão o par foi acoplado e mapas foram obtidos até 11 horas de imersão, Figura 5.66. Imediatamente após o acoplamento do

par os pites formados sobre a superfície do Al 99% aumentaram gradativamente até 9 horas de imersão. Novamente cabe ressaltar que tais pites nem sempre apareciam nas mesmas regiões do mapa, com o tempo de imersão, o que reforça a possível detecção por SVET da nucleação e repassivação dos mesmos. Além disso, observou-se que o Al 99% exerceu proteção catódica sobre o AA2024-T3, uma vez que, analisando a região onde ocorreu de corrosão por fresta as correntes anódicas diminuíram após o acoplamento da AA2024-T3 ao Al 99%.

Para uma melhor visualização e análise da evolução das correntes superficiais para o par desacoplado e acoplado, algumas linhas ao redor de uma região com pites foram selecionadas e as variações de correntes nessas linhas foram avaliadas em função do tempo. As linhas são indicadas na Figura 5.67 e os gráficos são apresentados nas Figuras 5.68 e 5.69.

Figura 5.67 - Linhas selecionadas (11, 12 e 13) ao redor de pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado e desacoplado galvanicamente em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analisando as linhas de evolução das correntes com o tempo de ensaio para o par desacoplado, Figuras 5.68, nota-se que os valores são bem mais elevados no AA2024-T3 onde é possível observar correntes anódicas, provavelmente associadas à fresta localizada naquela região. Correntes catódicas também são observadas para o AA2024-T3. Quanto ao Al 99% os pontos relativos a pites nucleados a partir de 3 horas de ensaio ficam evidentes com a análise das linhas assim como a análise do aumento da formação de pites nesta região com o acoplamento do par, Figura 5.69. Ainda na Figura 5.69, observa-se a redução das correntes anódicas no AA2024-T3 em virtude da proteção catódica fornecida pelo Al 99%.

Figura 5.68 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas: (a) 11, (b) 12 e (c) 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024 T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 5.69 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas: (a) 11, (b) 12 e (c) 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado galvanicamente em NaCl $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Se observarmos cuidadosamente a região do Al 99%, na linha 12 dos gráficos da Figura 5.69 (b), par acoplado, veremos que para alguns pontos (indicados por setas) houve redução das intensidades de corrente anódica para valores próximos de zero, dando mais um indício de que pode ter ocorrido nucleação e passivação de pites naquela região.

Especificamente para este ensaio, os pites podem ter nucleado, passivado e novamente se tornado ativos durante o intervalo de obtenção entre os mapas que foi de 1 hora. Para detectar o início da formação dos pites (nucleação) que certamente ocorreu em tempos bem mais curtos, foi necessária a obtenção de mapas com intervalos de tempo também mais curtos. Vale lembrar que os processos corrosivos na superfície da liga evoluem durante as varreduras, principalmente para materiais muito ativos como é o caso da AA2024-T3. Assim, além do intervalo entre os mapas deve ser considerado o tempo de obtenção para um mapa completo de forma a obter o maior número de informações possíveis com a SVET.

Com o objetivo de acompanhar a nucleação e possível passivação de pites nas ligas de alumínio, utilizando a SVET, foram obtidos mapas com intervalos de tempo de 15 minutos e paralelamente foi avaliado o efeito do acoplamento e desacoplamento galvânico do par AA2024-T3/Al 99%, como mostram as Figuras 5.70 e 5.71.

A Figura 5.70 apresenta os mapas obtidos por SVET, com intervalos de 15 minutos, para o par AA2024-T3 e Al 99% acoplado galvanicamente. O mapa inicial foi obtido após 5 minutos de imersão e o par permaneceu acoplado até 1 hora e 35 minutos de imersão, quando o último mapa nessa condição foi registrado.

Analizando os mapas da Figura 5.70 é possível novamente constatar que logo nos primeiros minutos de imersão a liga AA2024-T3 apresenta-se catódica (região com coloração azul) em relação ao Al 99% e manteve-se nesta condição enquanto o par esteve acoplado. Simultaneamente, correntes anódicas são observadas na região que representa o Al 99%. Como descrito anteriormente, sendo a superfície da liga AA2024-T3 muito ativa, a intenção de estudar o par acoplado em eletrólito de baixa concentração de cloreto era observar a nucleação dos pites em sua superfície e acompanhar com o tempo de imersão a evolução destes pites ou sua repassivação. No entanto, o acoplamento do Al 99% à liga AA2024-T3, causou a proteção catódica da liga até 1 hora e 35 minutos de imersão, quando o par foi desacoplado.

Considerando que a liga AA2024-T3 atuou como catodo no par galvânico, durante toda a análise, o uso da SVET no estudo de nucleação e repassivação dos pites tornou-se viável pela observação do comportamento do Al 99%. A Figura 5.70 mostra que a intensidade das correntes anódicas na superfície do Al 99% variou durante todo o tempo de imersão, bem como o local de origem das mesmas. Sendo os pontos vermelhos nos mapas uma referência das linhas de medição feitas pela SVET, foi possível localizar os pites formados, acompanhar sua evolução e possível repassivação. Após 5 minutos de

imersão, alguns pontos se estabeleceram nos mapas de SVET indicando a nucleação de pites. O acompanhamento da evolução dos quadros que limitam as regiões mais ativas em cada mapa permite concluir que, de um modo geral, os pontos referentes aos possíveis pites na superfície do Al 99% sofreram as seguintes alterações com o tempo de imersão na solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹:

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

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

Uma vez que o Al 99% acoplado galvanicamente à liga AA2024-T3 atuou como anodo durante todo o tempo de imersão, a nucleação dos pites pode ter ocorrido mais rapidamente e com valores de corrente possivelmente mais altos do que seriam esperados se estivesse desacoplado. Para investigar se isto de fato ocorria, o eletrodo de Al 99% foi desacoplado e estudado por SVET no meio de cloreto, em função do tempo de imersão. A Figura 5.71 apresenta os mapas obtidos entre 1 hora e 50 minutos e 3 horas e 5 minutos de imersão, período em que o par galvânico foi desacoplado.

Após desacoplamento, um pico de corrente anódica foi observado em um dos cantos da janela aberta na fita adesiva para exposição da liga AA2024-T3 ao eletrólito. A localização destas correntes indicou a ocorrência de corrosão em fresta. A liga AA2024-T3 é muito susceptível a este tipo de corrosão, o que requer muito cuidado na montagem dos eletrodos de trabalho preparados para seu estudo (Battocchi et al., 2004).

...continuação.

Figura 5.70 – Mapas obtidos por SVET e imagens correspondentes aos mapas para a liga AA2024-T3 acoplada galvanicamente a Al 99%, em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

Assim como descrito para os ensaios com intervalo de 1 hora, onde a liga AA2024-T3 e o Al 99% estavam inicialmente desacoplados, a corrosão em fresta se estabeleceu logo nos primeiros minutos do desacoplamento do par, Figura 5.71, e progrediu até o final do ensaio.

1 hora e 50 minutos

2 horas e 5 minutos

2 horas e 20 minutos

Continua...

...continuação.

Figura 5.71 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o par AA2024-T3 e Al 99% desacoplado galvanicamente, em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Assim como para a série de ensaios apresentados nas Figuras 5.65 e 5.66, uma das linhas dos mapas teve a evolução da corrente acompanhada com o tempo de imersão em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (linha 17). A identificação desta linha é apresentada na Figura 5.72 (a) e o acompanhamento da corrente é observado nas Figuras 5.72 (b) e (c), respectivamente, para o par acoplado e desacoplado.

Figura 5.72 – Acompanhamento das correntes com o tempo de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹, para uma linha dos mapas das Figuras 11 e 12. (a) identificação da linha avaliada; (b) acompanhamento para o par acoplado galvanicamente e (c) acompanhamento para o par desacoplado galvanicamente.

Os gráficos das Figuras 5.72 (b) e (c), confirmam as observações feitas para os mapas de SVET, ou seja, a proteção catódica conferida a AA2024-T3 pelo Al 99%, enquanto o par esteve acoplado, Figuras 5.72 (b), e a corrosão por fresta em virtude do arranjo tão logo desacoplou-se o par galvânico, Figuras 5.72 (c).

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

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

5.7.4 Estudo do comportamento de corrosão da AA2024-T3 em NaCl 0,001 mol . L⁻¹

Uma vez que, no estudo do par galvânico, um melhor acompanhamento da formação de pites foi conseguido para intervalos mais curtos de obtenção dos mapas, a avaliação da AA2024-T3 individualmente foi feita com intervalos menores. Estes intervalos seriam inicialmente de 15 minutos, mas, por problemas de ajuste de software durante os ensaios, a aquisição dos mapas era reiniciada e os intervalos entre eles foi aumentado.

Na Figura 5.73 observa-se nos mapas de SVET que logo nos 4 primeiros minutos de imersão já foi possível detectar uma atividade anódica na região superior da amostra, indicando a nucleação de pites. Esta resposta poderia ser associada à formação de fresta, no entanto, ao selecionar as linhas de varredura para acompanhamento da evolução das correntes com o tempo, verificou-se que tais correntes emergiam mais abaixo da borda da AA2024-T3, como mostra a Figura 5.74. As respostas de corrente nessa região são melhor interpretadas quando associadas às linhas de evolução da corrente em função do tempo de ensaio e da posição, apresentadas nas Figuras 5.75 e 5.76. Observando as correntes para aquela região, constatamos que uma vez nucleado os pites evoluíram durante todo o tempo de imersão sem indícios de repassivação. Além disso, em virtude da ordem de grandeza da região avaliada, tais pites devem estar associados à um número considerável de IMs que certamente estão presentes nessa região. Conforme observado na caracterização microestrutural por MEV e EDS está forte atividade deve-se à dissolução

dos componentes menos nobres presentes nos IMs, principalmente o Mg da fase S. O que é interessante notar é que para esta concentração de cloretos, foi necessário um período maior de imersão para que resultados significativos de MEV e EDS fossem observados. No entanto, a análise por SVET, detectou a atividade na liga logo nos primeiros minutos de imersão.

No mapa para 19 minutos de imersão além da evolução da região observada anteriormente, a nucleação de novos pites foi constatada, no centro do CP, com início da formação de uma região catódica ao redor destes aos 45 minutos tornando-se mais intensa até o término dos ensaios (2 horas e 48 minutos).

Novamente comparando a evolução das correntes para os pontos das linhas naquela região dos mapas de SVET, gráficos da Figura 18, foi possível observar que a nucleação dos pites na região central da amostra teve início também nos primeiros 4 minutos de imersão, porém as respostas ficaram mais evidentes aos 19 minutos quando os valores das correntes catódicas na região reduziram evidenciando o comportamento anódico. Entre 45 minutos e 1 hora e 41 minutos de imersão o comportamento torna-se catódico com respostas de corrente próximas de zero. A partir daí novamente inicia-se uma atividade anódica que evolui para valores mais altos de corrente anódica até o final do ensaio. Analisando novamente os mapas de SVET da Figura 17, a partir de 1 hora e 41 minutos nota-se a formação de diversos pites na parte central da amostra com uma área catódica ao redor. Com relação a estes pites não foi observada tentativa de repassivação como para o Al 99% estudado no par galvânico.

4 minutos

19 minutos

45 minutos

Continua...

...continuação...

1 hora e 11 minutos

1 hora e 26 minutos

1 hora e 41 minutos

...continua...

...continuação...

2 horas e 3 minutos

2 horas e 18 minutos

2 horas e 33 minutos

...continua...

...continuação.

Figura 5.73 – Mapas de setas sobrepostos sobre as imagens obtidas antes da aquisição dos mapas de SVET e mapas de correntes obtidos por SVET para o AA2024 T3 em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

Figura 5.74- Indicação das linhas seleccionadas nos mapas de SVET da AA2024-T3 que tiveram as correntes acompanhadas com o tempo de imersão em NaCl 0,001 mol . L⁻¹.

Linha 11

Linha 12

Linha 13

Figura 5.75 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas 11, 12 e 13, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o AA2024-T3 em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Linha 17

Linha 18

Linha 19

Figura 5.76 – Avaliação da evolução das correntes com o tempo de imersão para as linhas 17, 18 e 19, ao redor dos pites observados nos mapas de SVET para o AA2024-T3 em $\text{NaCl } 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Após a análise completa dos resultados obtidos por SVET pode-se constatar que o estudo da nucleação e repassivação de pites, inicialmente proposto para ser realizado com a AA2024-T3, só foi possível com o Al 99%. Os resultados de SVET obtidos para a AA2024-T3 confirmam o caráter catódico da matriz com relação aos IMs presentes. A vantagem desta técnica foi permitir detectar a formação dos pites em tempos curtos de imersão, quando as correntes ainda são muito baixas, e quando ainda não é possível detectar qualquer tipo de alteração morfológica por técnicas de microscopia. Porém a técnica mostrou que, nas condições utilizadas, não houve resolução espacial para associar os fenômenos observados a intermetálicos específicos presentes na superfície da liga. Considerando a atividade intensa dos IMs presentes na AA2024-T3 logo nas primeiras horas de contato com a solução de NaCl 0,001 mol . L⁻¹ e as dificuldades advindas do arranjo experimental os resultados obtidos não foram tão satisfatórios como esperados. No entanto, no período do estágio foi possível conhecer o equipamento e suas limitações, aprender a operá-lo e interpretar os resultados obtidos, tendo sido esta etapa muito importante durante o desenvolvimento da tese.

5.8 Estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS), utilizando um sistema de bi-eletródos

Primeiramente é importante salientar que para o início efetivo dos experimentos para validação do sistema de LEIS foi necessária a estabilização do sistema elétrico do LEC/DEQ/EPUSP, no entanto, alguns problemas persistiram como a dificuldade de obtenção de dados confiáveis na região de baixas frequências (BF) e respostas inesperadas e/ou desconhecidas nos experimentos de impedância. Isto se deve, provavelmente, ao fato de ainda haver necessidade de aperfeiçoar a construção do bi-eletródo e também, provavelmente, a persistência de algum ruído na rede elétrica do laboratório. A ausência de dados experimentais usando sistemas semelhantes na literatura também dificulta a avaliação da confiabilidade do sistema, sendo talvez este o aspecto que mais dificultou uma análise mais qualitativa e científica dos resultados obtidos.

Em virtude do acima exposto, os resultados experimentais apresentados e discutidos neste trabalho constituem apenas em uma seleção dos principais resultados obtidos, já que muitos deles foram completamente descartados, e visam, principalmente, uma tentativa de validação do sistema utilizando relações quantitativas absolutas.

Uma vez em pleno funcionamento, o sistema aqui avaliado possibilitará a obtenção de resultados em regiões pré-estabelecidas permitindo associar as respostas de

LEIS ao comportamento da microestrutura do material, uma vez que, a célula eletroquímica construída permite o posicionamento da amostra sempre no mesmo local. Além disso, numa próxima etapa que não foi objetivo desta tese, o sistema de deslocamento será adaptado refinando ainda mais as medidas.

Conforme citado na metodologia, os resultados de LEIS aqui apresentados terão como enfoque:

- avaliação dos bi-eletrodos e dos procedimentos de platinização;
- avaliação das respostas de amplificação do sinal de potencial e do sinal de corrente pelo amplificador;
- calibração com solução ferri-ferro para comparação com a validação para sistemas de LEIS apresentados na literatura;
- avaliação das respostas para AA2024-T3, em solução de cloreto, em diferentes regiões da superfície do eletrodo;
- avaliação das respostas para Al puro, em solução de cloreto;
- avaliação das respostas para uma posição fixa do bi-eletrodo sobre AA2024-T3, em função do tempo de imersão em solução de cloreto;
- avaliação das respostas para AA2024-T3, em solução de cloreto, após introdução de um defeito;
- avaliação das respostas para a liga AA2024-T3 com revestimento BTSE (bis-trietóxisililetano);
- comparação das respostas de impedância global e local.

5.8.1 Avaliação dos bi-eletrodos e do procedimento de platinização

Para aumentar a área de contato com o eletrólito, antes da imersão na solução eletrolítica a ponta do bi-eletrodo é submetida a um processo de platinização em solução 1% de hexacloreto de Pt (Zou et al., 1997b), este processo é crítico para a melhoria do sinal enviado ao amplificador e foi acompanhado cuidadosamente visando a seu aperfeiçoamento. Uma vez que os fios de Pt são extremamente finos este acompanhamento foi realizado por registro fotográfico com câmara digital.

Para facilitar a apresentação dos resultados os bi-eletrodos avaliados foram identificados como: B1, B2, B3, B4, B5 e B6. Todos tiveram a extremidade lixada com lixa #1200 e o contato elétrico foi verificado com multímetro. Apenas B1 não apresentou resposta. Como a verificação deste contato é bastante difícil, em virtude do pequeno

diâmetro do fio de Pt, mesmo não tendo apresentado contato elétrico, B1 passou para à etapa de platinização.

A platinização foi feita imergindo a ponta do bi-eletrodo e outro fio de platina, como contra-eletrodo, em solução de hexacloreto de platina 1%. Um potencial de 1,5 V, por um período de 10 minutos, era aplicado com o auxílio de uma fonte regulável de corrente contínua. O pólo negativo da fonte era conectado, simultaneamente, nas duas extremidades dos fios de contato do bi-eletrodo e o pólo positivo no contra eletrodo.

Os bi-eletrodos foram fotografados antes e após a platinização e as fotos são apresentadas na Figura 5.77. Analisando as imagens apresentadas é possível notar que para as mesmas condições de platinização há uma grande variação na aparência do depósito formado, e que mesmo não tendo sido constatado contato elétrico em B1, ocorreu depósito de Pt em sua extremidade. Aparentemente os eletrodos B3 e B6 apresentaram os depósitos mais homogêneos.

Para analisar se esta variação na etapa de platinização poderia interferir na resposta dos bi-eletrodos, medidas de LEIS foram realizadas.

Um eletrodo de AA2024-T3 que havia permanecido imerso por um período de 3 horas em solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹ foi utilizado como eletrodo de trabalho para verificação da resposta dos bi-eletrodos. Este eletrodo foi utilizado, pois após este período de imersão a atividade da superfície já estaria mais homogênea e, como as medidas de um bi-eletrodo para o outro seriam realizadas em sequência, as interferências nas respostas dos bi-eletrodos seriam minimizadas.

Figura 5.77 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após lixa #1200 antes da platinização (fotos da esquerda) e após a platinização (fotos da direita), utilizando uma fonte regulável de corrente contínua.

O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina enrolado em espiral e foi posicionado em uma das laterais da célula, como eletrodo de referência utilizou-se o calomelano saturado posicionado muito próximo à superfície do eletrodo de alumínio. Os sinais diferenciais de corrente e de potencial enviados do amplificador para o analisador de frequência foram amplificados em 20 vezes. A faixa de frequência estudada foi de 10 kHz a 10 mHz com amplitude de perturbação do sinal de 80 mV e 10 pontos por década.

Primeiramente foi avaliado o potencial de circuito do AA2024-T3 no eletrólito, como mostra a Figura 5.78. Esta medida foi realizada por um período de 10 minutos, apenas para verificar se o sistema estava estacionário tendo em vista que a amostra já havia sido imersa por 3 horas no eletrólito. Como se pode verificar, o potencial se manteve estável.

Figura 5.78 – Potencial de circuito aberto da liga AA2024-T3 em função do tempo de imersão em NaCl 0,01 mol . L⁻¹ durante os 10 minutos que antecederam as medidas por LEIS.

A Figura 5.79 apresenta os diagramas obtidos com os bi-eletrodos B2 a B6, nas condições de platinização apresentadas na Figura 5.77. De uma forma qualitativa é possível observar que todos eles apresentaram o mesmo comportamento com as maiores variações na região de alta frequência. Já na região de baixa frequência os valores apresentaram-se dispersos, mas com uma mesma tendência a cortar o eixo de Zreal por volta de 0,1 ohm.

Ao observar o diagrama para B6 nota-se que este apresentou uma resposta melhor que os demais que pode estar relacionada a uma maior homogeneidade na platinização como citado anteriormente.

Figura 5.79 – Diagramas obtidos com os bi-eletrodos B2 a B6: (a) Nyquist com detalhe da região de baixa frequência (b) Bode módulo de Z vs logaritmo da frequência e Bode ângulo de fase vs. logaritmo da frequência.

Considerando que as respostas dos bi-eletrodos foram semelhantes para as medidas com o mesmo eletrodo de trabalho, estes foram considerados em condições de uso.

Uma vez que o eletrodo B1 não havia apresentado contato elétrico, mas apresentou depósito de platina em sua extremidade, este foi avaliado comparativamente à B6, como mostra a Figura 5.80.

Figura 5.80 – Diagramas obtidos com os bi-eletrodos B1 e B6: (a) Nyquist e (b) Bode módulo de Z vs. logaritmo da frequência e Bode ângulo de fase vs. logaritmo da frequência.

Analisando os diagramas da Figura 5.80 podemos observar que B1 apresenta uma resposta indutiva na região de AF e em geral seu comportamento difere totalmente daquele observado para B6 e para os demais eletrodos avaliados (Figura 5.79). Desta forma, B1 foi descartado, pois sua resposta levaria a um artefato nos diagramas de LEIS.

A platinização dos bi-eletrodos é uma etapa importante e estes devem ser sempre lixados ao final de uma série de ensaios e novamente platinizados. Assim, os bi-eletrodos aqui produzidos eram sempre observados no microscópio antes da platinização, após terem sido lixados com lixa # 1200 para verificar a remoção do depósito anterior que poderia estar “envenenado” pela adsorção de íons cloreto, e após a platinização. Estas observações alertaram que além de uma grande variação no depósito, como já havia sido constatada, em certos casos a deposição de platina sequer ocorria. Desta forma, foi avaliado um procedimento de platinização utilizando uma bateria alcalina AA de 1,5 V (pilha), por um período de 10 minutos de imersão do bi-eletrodo na solução de platinização, assim como quando utilizada a fonte. As imagens dos bi-eletrodos (B2, B4 e B5) platinizados por este procedimento são apresentadas na Figura 5.81.

Figura 5.81 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após a platinização utilizando uma bateria alcalina AA.

Observando B2 e B4 a platinização por este último procedimento pareceu gerar depósitos mais localizados na região do fio de platina e menos variações de um bi-eletrodo para outro, no entanto, o mesmo não ocorreu para B5 que em uma das extremidades teve uma grande quantidade de platina depositada.

Após o uso da fonte de corrente contínua e da bateria alcalina, um procedimento galvanostático foi avaliado. Este se constituiu em aplicar uma corrente catódica ao bi-eletrodo, utilizando um potenciostato/galvanostato de forma a depositar a platina. Para tal, um sistema de três eletrodos foi montado, sendo o bi-eletrodo como eletrodo de trabalho, e dois fios de platina sendo um como eletrodo de referência e outro como contra eletrodo. A corrente considerada foi $0,1 \text{ A/cm}^2$. Sendo a área da secção dos

dois fios de $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, a corrente catódica aplicada foi de $2,5 \times 10^{-6} \text{ A/ cm}^2$ por um período de 10 minutos. Antes da aplicação da corrente catódica, o bi-eletrodo era polarizado anodicamente, por 5 minutos, com a mesma densidade de corrente para ativar a superfície. Os parâmetros utilizados neste procedimento foram uma tentativa de obter um bom resultado de platinização e não constam da literatura. Para este procedimento foi avaliado o eletrodo B6 e dois novos eletrodos foram construídos, B7 e B8. As fotografias antes e após a platinização são apresentadas na Figura 5.82

As fotografias de B6 e B8 indicam que a deposição da platina por este método pareceu ocorrer somente nas extremidades dos fios do bi-eletrodo de forma que, ao final, as áreas destes fios platinizados pareciam ter a mesma ordem de grandeza, o que é uma boa condição para o caso de um aparato a ser utilizado para medidas localizadas. No entanto, assim como para os outros dois procedimentos a platinização nem sempre ocorria no tempo determinado, como foi observado para B7.

Figura 5.82 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados, após lixa #1200 antes da platinização (fotos da esquerda) e após a platinização (fotos da direita) aplicando uma corrente catódica.

Em virtude das variações encontradas, para os três procedimentos avaliados, não foi possível estabelecer um tempo ótimo para platinização tão pouco dispensar a observação no microscópio ao término do processo. O tempo de 10 minutos foi fixado

visando facilitar o trabalho em laboratório. Os bi-eletrodos eram lixados, platinizados e observados até que a platinização fosse considerada adequada.

Finalmente outra observação foi feita no que se refere à vida útil dos bi-eletrodos. A Figura 5.83 traz a foto de alguns deles utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Na Figura, é possível notar certo “espalhamento” do depósito de platina como se a resina estivesse se tornando porosa. Além disso, as regiões de limite entre o bi-capilar de vidro e a resina pareciam estar sofrendo infiltração. Eletrodos nestas condições estão seriamente comprometidos uma vez que a selagem com a resina é feita para garantir que apenas a área da secção dos fios de platina esteja exposta. Caso a região entre o fio e a resina também esteja sofrendo infiltração, serão obtidas respostas de LEIS equivocadas.

Figura 5.83 – Imagens da extremidade dos bi-eletrodos avaliados após vários processos de platinização. Setas indicam o “espalhamento” do depósito de platina e a infiltração nas bordas.

Pelo descrito neste item, pode-se constatar que o processo de platinização necessita ser aperfeiçoado para definição do melhor procedimento e tempo. Além disso, é importante considerar o desgaste dos bi-eletrodos durante a sua utilização o que não dispensa observá-los no microscópio antes de cada série de ensaios. Ao se obter respostas pouco confiáveis nos diagramas de LEIS, devemos considerar a possibilidade de tratar-se de artefatos atribuídos aos bi-eletrodos.

5.8.2 Avaliação das respostas de amplificação do sinal de potencial e do sinal de corrente enviados para o analisador durante a imersão da AA2024-T3 em $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Nos estudos com o sistema com bi-eletrodo a primeira preocupação foi investigar algumas relações quantitativas diretas com relação aos sinais enviados deste

para o amplificador e daí para o analisador de resposta em frequência para a análise do sinal e obtenção dos diagramas. Assim sendo, alguns testes preliminares foram realizados.

O primeiro teste consistiu em verificar se algum sinal residual de potencial ou de corrente era enviado pelo bi-eletrodo para o amplificador, e daí para o analisador de frequências em virtude de alguma reação eletroquímica ocorrendo sobre a ponta do mesmo. Para isto a sonda (bi-eletrodo) foi posicionada sobre uma fita adesiva colocada sobre uma região da amostra da liga de alumínio 2024-T3, e, em seguida, foi realizado um experimento de impedância localizada. A Figura 5.84 apresenta o diagrama de Nyquist obtido com tal procedimento. O analisador, ligado ao bi-eletrodo, respondeu com uma impedância extremamente elevada com mensagens de “*overload*” de corrente. Esta resposta foi bastante satisfatória uma vez que a fita adesiva deve funcionar como um sistema perfeitamente isolante entre a ponta do bi-eletrodo e a superfície da amostra, não deixando passar corrente. O sinal de “*overload*” de corrente indica que nenhum sinal residual estava sendo enviado da sonda para os equipamentos de amplificação e de análise de sinais, como resultado de algum processo indesejado ocorrendo nas duas extremidades da sonda.

Figura 5.84 – Diagrama de Nyquist obtido com o sistema de medição de impedância localizada, mediante o posicionamento do bi-eletrodo sobre uma fita isolante aplicada sobre a superfície da liga de alumínio 2024-T3. A resposta obtida é representada pela linha vermelha na base do eixo real da impedância. Solução de NaCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A próxima série de testes consistiu em avaliar a confiabilidade do sistema de amplificação de sinais. A impedância local é um número complexo calculado como uma relação entre potencial local e corrente local:

$$Z_{loc} = \Delta E_{loc} / \Delta I_{loc} \quad (9)$$

Desta maneira, se fixarmos a amplificação do sinal da corrente e variarmos a amplificação do sinal de potencial devemos obter variações proporcionais nos valores de impedância. Por exemplo, se de um experimento para o outro o sinal de potencial for amplificado em 10 vezes a impedância deverá sofrer um aumento equivalente. De forma inversa, fixando a amplificação do sinal de potencial e variando a amplificação do sinal de corrente a impedância deverá variar inversamente, ou seja, se de um experimento para o outro a amplificação do sinal de corrente for aumentada em 10 vezes, a resposta de impedância localizada deverá sofrer uma diminuição proporcional.

A Figura 5.85 apresenta os diagramas de impedância localizada obtidos variando-se a amplificação do sinal do potencial. Para a obtenção dos diagramas o sinal da corrente foi amplificado em 20 vezes, enquanto o potencial foi amplificado pelos valores indicados na legenda da Figura (1, 2, 5, 10 e 20 vezes). Os diagramas foram obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a mesma região da amostra, sem variar a sua distância para a superfície do eletrodo de trabalho. Como esperado, a amplificação do sinal de potencial resultou em um aumento na impedância do sistema. A Tabela 5.8 apresenta as razões entre os valores dos módulos de impedância, no limite BF, dos diagramas com sinais de potencial amplificados em 2, 5, 10 e 20 vezes, e aquele cujo sinal de potencial foi amplificado em apenas uma vez. Os resultados foram bastante satisfatórios, com as relações apresentando valores muito próximos das relações de amplificação dos sinais de potencial.

Figura 5.85 – Verificação do efeito do aumento na amplificação do sinal do potencial sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletródo. Para todos os diagramas a amplificação do sinal de corrente foi de 20 X. O sinal do potencial foi amplificado pelas quantidades indicadas na legenda da Figura. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

Tabela 5.8 – Razão entre os valores módulos de impedância no limite BF para diagramas obtidos com diferentes amplificações do sinal de potencial. Em todos os diagramas o sinal de corrente foi amplificado em 20 vezes. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a mesma região da amostra e com distância constante em relação à superfície. Módulo de impedância a 1,93 Hz.

Amplificação do potencial	Razão
$(E \times 2)/(E \times 1)$	2,0131261
$(E \times 5)/(E \times 1)$	5,02133
$(E \times 10)/(E \times 1)$	9,962166
$(E \times 20)/(E \times 1)$	19,990348

A Figura 5.86 apresenta os diagramas de impedância localizada obtidos variando-se a amplificação do sinal de corrente gerado no bi-eletrodo, mantendo-se constante a amplificação do potencial em 20 vezes. Nos diferentes diagramas o sinal da corrente foi amplificado em 2, 5, 10 e 50 vezes. Os diagramas foram obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a mesma região da amostra, sem variar a sua distância para a superfície do eletrodo de trabalho. Como esperado, quanto maior a amplificação da corrente, mantendo-se constante a amplificação do potencial, menor o valor do módulo da impedância. A Tabela 5.9 apresenta as razões entre os valores dos módulos de impedância, no limite BF (em 1 Hz), dos diagramas com sinais de corrente amplificados em 2, 5 e 10 vezes, e aquele cujo sinal de potencial foi amplificado em 50 vezes (este procedimento foi adotado para podermos ter razões maiores que 1). Os resultados foram bastante satisfatórios, com as relações apresentando valores muito próximos das relações de amplificação dos sinais de corrente, por exemplo, o diagrama obtido com amplificação do sinal de corrente por apenas duas vezes apresentou módulo de impedância BF 24,2 vezes maior que aquele onde a amplificação foi de 50 vezes, valor muito próximo do ideal, que seria de 25 vezes.

Figura 5.86 – Verificação do efeito do aumento na amplificação no sinal de corrente sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletrodo. Para todos os diagramas a amplificação do sinal de corrente foi de 20 X. O sinal do potencial foi amplificado pelas quantidades indicadas na legenda da Figura. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹

Tabela 5.9 – Razão entre os valores módulos de impedância no limite BF para diagramas obtidos com diferentes amplificações do sinal de corrente. Em todos os diagramas o sinal de potencial foi amplificado em 20 vezes. Diagramas obtidos com o bi-eletródo posicionado sobre a mesma região da amostra e com distância constante em relação à superfície. Módulo de impedância a 1 Hz.

Amplificação da corrente	Razão
$(I \times 20)/(I \times 50)$	2,506909
$(I \times 10)/(I \times 50)$	4,961190
$(I \times 2)/(I \times 50)$	24,2

Apesar de, sob o ponto de vista de análise quantitativa, os resultados obtidos nos testes realizados terem sido altamente satisfatórios, antes de prosseguir na apresentação destes resultados preliminares, três aspectos importantes devem ser destacados. O primeiro deles é que, apesar de nos experimentos cujos resultados estão apresentados nas Figuras 5.85 e 5.86 ter sido utilizada a liga de alumínio 2024-T3 como eletródo de trabalho, os diagramas de impedância obtidos apresentaram-se bastante diferentes (este fato pode ser constatado tanto pela simples comparação visual dos diagramas de Nyquist como por comparação da faixa de frequência varrida em cada um dos experimentos). Uma etapa que sempre é realizada antes do início de um novo experimento consiste na platinização das pontas do bi-eletródo, a fim de propiciar uma maior área de contato entre a ponta da sonda e a solução eletrolítica melhorando a captação dos sinais. A análise dos resultados e o que foi descrito no item anterior (5.8.1) mostram que este procedimento é fundamental para a reprodutibilidade entre experimentos diferentes, e ainda precisa ser dominado mais eficazmente.

O segundo aspecto, este um pouco mais preocupante, refere-se aos pequenos valores de impedância verificados nos experimentos. Nos poucos trabalhos disponíveis e consultados na literatura onde a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica localizada tem sido empregada, os valores de impedância reportados são extremamente elevados (Galícia et al., 2006; Jorcin, 2007). Estes resultados são bastante lógicos considerando-se a interpretação quantitativa usual da impedância, que é dependente da área. Assim, como as áreas ensaiadas são extremamente pequenas, os valores de módulo de impedância devem ser extremamente elevados (mesmo para eletrodos relativamente ativos), sendo corrigidos para valores mais ordinários quando da multiplicação pela área ensaiada (deve-se multiplicar uma área extremamente pequena por uma impedância

elevada). Por outro lado, se considerarmos que a impedância de uma amostra macroscópica pode ser obtida pela integração da impedância por toda a área do eletrodo, os resultados aqui apresentados são lógicos. Pesa a favor desta última hipótese o fato de que a diferença de potencial é obtida pela diferença entre o potencial na ponta do bi-eletrodo posicionada próxima a superfície do eletrodo de trabalho (medida na linha de equipotencial) e a superfície da amostra, o que, em nosso entender, deve fornecer um valor bastante pequeno, contribuindo para diminuir a impedância. Atualmente estamos em contato com o grupo do Dr. Vincent Vivier do Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimique (LISE), CNRS, França, um dos maiores especialistas mundiais desta técnica, com quem estes resultados serão discutidos. Como será possível constatar na continuação da apresentação dos resultados referentes, este tipo de resposta (pequenos valores de impedância) continuou a ser obtido em todos os sistemas investigados, e não será mais comentado daqui por diante.

Finalmente, como terceiro aspecto importante, destaque-se que a faixa de frequência varrida ainda é muito pequena. Isto ocorre devido a um elevado grau de dispersão nos resultados BF ou então à ocorrência de comportamentos inesperados nos diagramas de impedância, como será discutido e destacado posteriormente.

Outro fato que nos chamou atenção, e que levantou dúvidas quanto à confiabilidade do sistema nesta etapa de testes, foi o elevado grau de correlação entre as amplificações nos sinais (de potencial ou de corrente) e as razões entre os valores módulos de impedância no limite BF, apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9. Os resultados indicam que praticamente não houve evolução da interface durante o período de medida. Mesmo levando-se em conta que o intervalo entre as medidas de impedância foi relativamente curto (a faixa de frequência varrida foi muito pequena e os diagramas obtidos sequencialmente), a microestrutura complexa da liga de alumínio 2024-T3 já discutida e apresentada nesta tese, leva a supor uma elevada atividade superficial, o que faz esperar certa evolução da resposta de impedância em função do tempo de ensaio. A Figura 5.87 apresenta resultados de outro experimento onde diagramas foram obtidos posicionando o bi-eletrodo em diferentes pontos da superfície de uma amostra da liga AA2024-T3, a amplificação do sinal tanto do potencial como da corrente foi de 20 vezes em todos os experimentos. Dois aspectos podem ser destacados nos diagramas obtidos. Existe uma diferença notável na região alta frequência dos diagramas, com o arco capacitivo apresentando diâmetros e ângulos de fase diferentes. Entretanto, no desenvolvimento experimental referente a esta tese ainda não está sendo empregado o módulo de deslocamento que permitirá o exato controle da distância entre a ponta do bi-eletrodo e a

superfície do eletrodo. Portanto, as diferenças verificadas entre os diagramas na região AF podem ser devidas apenas a ligeiras modificações no posicionamento da ponta do bi-eletrodo em relação à superfície do eletrodo de trabalho. Por sua vez na região BF (indicativa dos processos de corrosão) ocorreram algumas diferenças entre os diferentes diagramas, porém a grande dispersão dos pontos experimentais tornou as análises deste experimento inconclusivas.

Figura 5.87 – Diagramas de impedância locais obtidos posicionando o bi-eletrodo em diferentes regiões da superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

A Figura 5.88 apresenta diagramas de impedância obtidos utilizando um eletrodo de alumínio puro como eletrodo de trabalho empregando a mesma metodologia dos experimentos da Figura 5.87 (posicionando o bi-eletrodo em diferentes regiões da amostra). Desconsiderando as diferenças na região AF (já atribuídas anteriormente a eventuais diferenças na distância entre a ponta do bi-eletrodo e a superfície do eletrodo de trabalho), verifica-se uma boa reprodutibilidade dos pontos BF. Estes resultados demonstram a confiabilidade do sistema, uma vez que, para tal eletrodo não se esperam grandes diferenças no comportamento eletroquímico entre as diferentes regiões da amostra.

Figura 5.88 – Diagramas de impedância locais obtidos posicionando o bi-eletrodo em diferentes regiões da superfície de um eletrodo de alumínio puro. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

Como último teste desta série o bi-eletrodo foi posicionado em um ponto fixo em relação a um eletrodo de trabalho da liga AA2024-T3 e diagramas foram obtidos em função do tempo de imersão. Os diagramas estão apresentados na Figura 5.89. Pela comparação entre os diagramas verifica-se que, para tempos crescentes de imersão, ocorre um aumento do ângulo de fases AF e um aumento da dispersão dos pontos BF. Devido ao fato do bi-eletrodo se encontrar posicionado fixamente em relação à amostra as modificações introduzidas devem ser fruto da evolução da condição da superfície do eletrodo de trabalho. O deslocamento do pico do ângulo de fases AF para frequências mais baixas com o aumento do tempo de ensaio pode ter sido resultante da menor atividade superficial devido à dissolução seletiva dos IMs, como discutido no item 5.6.2. Porém aspectos como uma possível evolução da condição da platinização devido à longa permanência do bi-eletrodo no interior da solução eletrolítica também podem ser responsáveis pelos resultados observados.

Figura 5.89 – Diagramas de impedância locais em função do tempo de imersão. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo em posição fixa relativamente à superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,01 mol . L⁻¹.

Os resultados apresentados até o presente momento, embora não tenham permitido ainda qualquer análise mais conclusiva a respeito dos processos interfaciais detectados pelo sistema de bi-eletrodos, apontam para uma resposta adequada do mesmo em relação aos estímulos elétricos alternados aplicados ao eletrodo de trabalho pelo analisador de resposta em frequência. A próxima etapa consistiu em avaliar a resposta eletroquímica local da liga de alumínio 2024-T3 antes e após a introdução de um defeito

(risco forte) em sua superfície, e também comparar a resposta local com a resposta global da liga. A Figura 5.90 apresenta a comparação entre as respostas de impedância local obtidas em solução de NaCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ antes e após a introdução do defeito na superfície da amostra (o bi-eletrodo foi mantido na mesma posição em relação à superfície da amostra). A amplificação dos sinais de potencial e de corrente foi de 20 x e a amplitude do sinal de perturbação foi de 60 mV (a), 70 mV (b) e 80 mV (c). Em todas as comparações apresentadas observa-se uma ligeira diminuição do ângulo de fases AF no diagrama obtido após a introdução do defeito, o que pode ser indicativo de uma maior atividade interfacial. Porém salienta-se que, diante dos resultados obtidos até o presente momento, esta variação nos ângulos de fase é muito discreta e pode ter sido consequência de flutuações naturais do sistema, principalmente se for levado em conta a variação na impedância global, apresentada na Figura 5.91 que foi muito mais importante.

Figura 5.90 – Diagramas de impedância locais obtidos com diferentes amplitudes de perturbação antes e após introdução de um defeito na superfície da amostra: (a) 60 mV, (b) 70 mV (c) 80 mV. Diagramas obtidos com o bi-eletrodo em posição fixa relativamente à superfície da liga de alumínio 2024-T3. Solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹

Figura 5.91 – Diagramas de impedância globais para a liga de alumínio 2024-T3 antes e após a introdução de um defeito sobre a superfície da liga. Diagramas obtidos com a amostra representada na Figura 3.7. Solução de NaCl 0,1 M.

A Figura 5.92 apresenta um detalhe da região AF dos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 5.90 (apenas aqueles obtidos antes da introdução do defeito na superfície da amostra estão representados). Observa-se uma resposta indutiva que, de acordo com diferentes trabalhos consultados (Huang et al., 2007a, 2007b e 2007c), não deveria estar presente em diagramas de impedância locais. Em experimentos usando a impedância local, onde a mesma é calculada como uma relação entre o potencial global e a

corrente local, onde a mesma é calculada como uma relação entre o potencial global e a corrente local ($Z_{\text{local}} = \Delta E_{\text{global}}/\Delta I_{\text{local}}$), tal comportamento tem sido explicado como decorrência da distribuição de potencial e de corrente associada com a geometria do eletrodo (Huang et al. 2007a, 2007b, 2007c). Jorcin, (2007) estudando o acoplamento galvânico entre Al puro e cobre, também observou a presença de arcos indutivos AF quando a sonda era posicionada para analisar o comportamento do Cobre, o que foi explicado pela existência do par galvânico entre os dois materiais, com o cobre fazendo o papel de catodo. De acordo com o autor (Jorcin, 2007) o acoplamento galvânico levaria a uma distribuição particular de corrente e de potencial podendo levar a este tipo de resposta. O efeito de acoplamento galvânico também foi utilizado por Lima-Neto et al. (2008) para explicar o comportamento indutivo obtido em diagramas de impedância local ($Z_{\text{loc}} = \Delta E_{\text{global}}/\Delta I_{\text{local}}$) obtidos em regiões sensibilizadas de um aço inoxidável, neste caso a região não sensibilizada atua como catodo em relação à zona sensibilizada. Huang et al. (2007a, 2007b), realizando cálculos para um eletrodo idealmente polarizado (Huang et al., 2007a) e para um eletrodo bloqueante (*blocking electrode*) (Huang et al., 2007b), indicam que a impedância local como obtida no presente trabalho ($Z_{\text{local}} = \Delta E_{\text{local}}/\Delta I_{\text{local}}$) (denominada pelos autores Huang et al. 2007a, 2007b, 2007c como impedância interfacial local) deve apresentar um comportamento puramente capacitivo, não devendo, portanto, exibir o comportamento indutivo AF. Entretanto, as simulações de Huang et al. (2007a, 2007b) foram realizadas para a situação em que a distância entre a ponta da sonda e a superfície do eletrodo de trabalho era igual a zero, o que, em situações práticas não pode ser atingido, uma vez que a sonda com o bi-eletrodo não pode ser colocada em contato com a superfície do eletrodo de trabalho. De acordo com Frateur et al. (2007) a impedância local (denominada pelos autores como impedância interfacial local), tal como medida no presente trabalho deve estar sempre contaminada por pequenas contribuições da impedância ôhmica local, que é dependente do posicionamento da sonda em relação à superfície do eletrodo de trabalho. Este último tipo de impedância (impedância ôhmica) envolve a relação entre o potencial de um eletrodo de referência situado no limite exterior da dupla camada difusa e o potencial de um eletrodo de referência situado longe da superfície do eletrodo, sendo responsável pelo comportamento indutivo apresentado nos diagramas de impedância local (Huang et al., 2007a, 2007b).

Apesar de não apresentado no presente trabalho, a ocorrência do comportamento indutivo AF foi comum em diversos dos experimentos realizados. Foram

também observadas variações tanto no diâmetro dos arcs obtidos (mais bem definidos que aqueles apresentados na Figura 5.92) como na faixa de frequência na qual este tipo de resposta ocorreu. Esta variabilidade nos leva a acreditar que a fonte deste comportamento pode ser atribuída a variações nas condições de platinização, a qual, como já dito anteriormente, ainda está sendo aperfeiçoado. Aspectos como melhoria na construção do próprio bi-eletródo também não podem ser descartados como fonte desta variabilidade.

Figura 5.92 – Detalhe da região AF dos diagramas de impedância locais apresentados na Figura 5.91, apenas diagramas obtidos antes da introdução do defeito. Solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹

A próxima etapa consistiu em comparar qualitativamente a resposta de impedância local com a resposta de impedância global para a liga de alumínio 2024-T3, os diagramas de Nyquist estão apresentados na Figura 5.93. Com a finalidade de se obter uma comparação mais efetiva os diagramas de impedância global foram truncados na mesma frequência que o local. Embora as ordens de grandeza das impedâncias sejam absolutamente diferentes observa-se certa semelhança entre os diagramas. Entretanto, no atual estágio de desenvolvimento do projeto, seria precipitado afirmar qualquer coisa de concreto em virtude do elevado valor de frequência na qual os dois diagramas foram truncados (para os diagramas locais, na maioria dos experimentos realizados até o presente, está sendo muito difícil obter dados sem dispersão em frequências inferiores a 1 Hz), e também dos vários problemas experimentais com os quais estamos sendo confrontados, some-se a isto a ausência de resultados experimentais disponíveis na literatura.

Figura 5.93 – Comparação das respostas de impedância global (a) e local (b) em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ para a liga de alumínio 2024-T3. Diagramas obtidos para um mesmo eletrodo de trabalho e truncados em um mesmo valor de frequência.

5.8.3 Calibração do sistema com solução de ferri-ferro cianeto de potássio

A calibração do sistema de LEIS foi realizada utilizando um eletrodo de trabalho de platina e uma solução de ferri-ferro cianeto de potássio 10 mM em KCl 1 M. O objetivo desta calibração foi avaliar as respostas do sistema em uma superfície menos ativa que a liga AA2024-T3 e com um eletrólito cujas reações redox são conhecidas e apresentam respostas de EIS global bem conhecidas, possibilitando uma melhor avaliação das respostas obtidas.

Diagramas de impedância no modo global e local foram obtidos em solução de ferri-ferro sobre o eletrodo de platina e são apresentados na Figura 5.94. Comparando os diagramas de Nyquist podemos observar que as respostas de impedância local assemelham-se aos de impedância global, apresentando o controle por difusão típico da reação do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na região BF o que é satisfatório uma vez que as duas medidas foram obtidas sobre eletrodos de platina pura. Apenas na região AF, em destaque na Figura 5.94, os comportamentos diferem ligeiramente, com a impedância local exibindo o comportamento indutivo.

Figura 5.94 – Diagramas de impedância obtidos no modo global (a) e local (b) sobre a superfície de eletrodo de platina pura em solução de ferri-ferro cianeto de potássio 10 mM em KCl 1 M. Os detalhes indicam o comportamento da região AF.

A Figura 5.95 apresenta os diagramas de impedância fixando-se a amplificação de corrente em 100 X e variando-se a amplificação do potencial, para as medidas o bi-eleto-rodo foi posicionado sobre uma região fixa da superfície da amostra. Assim como para

as respostas obtidas para a AA2024-T3 em solução de cloreto de sódio $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, os resultados apresentados na Figura 5.95, permitem concluir que o sistema responde coerentemente aos sinais enviados pelo amplificador. Um aumento da impedância foi observado com o aumento da amplificação do sinal de potencial. Porém uma maior dispersão na região BF foi verificada para os maiores valores de amplificação do sinal do potencial, indicando que esta é uma condição mais instável de medida.

Além de confirmar a confiabilidade do sistema, os resultados obtidos com o procedimento de calibração em solução de ferri-ferro permitiram também verificar as limitações de frequência BF para obtenção dos resultados de impedância local. Os diagramas de Nyquist da Figura 5.95 permitem observar oscilações nas respostas, para frequências abaixo de 200 mHz, que, a priori, devem ser utilizadas como limitantes para as medidas experimentais.

Figura 5.95 - Verificação do efeito do aumento na amplificação no sinal de potencial sobre a resposta de impedância localizada obtida com o sistema de bi-eletrodo em solução de ferri-ferro cianeto de potássio 10 mM em KCl 1 M. Para todos os diagramas a amplificação do sinal de corrente foi de 100 X. O sinal do potencial foi amplificado pelas quantidades indicadas na legenda da Figura. Bi-eletrodo mantido em posição fixa sobre o eletrodo de Pt, cuja resposta de impedância global é também apresentada.

5.8.4 Avaliação das respostas de impedância local com o sistema de bi-eletrodos sobre eletrodos de trabalho de AA2024-T3 protegidos com BTSE (bis-trietóxisililetano)

Em virtude da experiência acumulada sobre o comportamento eletroquímico da liga de alumínio 2024-T3 quando revestida com camada do silano BTSE (bis-trietóxisililetano) (Palomino, 2007; Palomino et al., 2007a, 2007b), a próxima etapa do procedimento de validação da medição da impedância local com o sistema de bi-eletrodo consistiu em obter diagramas posicionando a sonda sobre eletrodos de trabalho protegidos com este silano. A Figura 5.96 apresenta a comparação entre 3 diagramas de impedância local obtidos com diferentes amplitudes de perturbação. As amplificações dos sinais de potencial e de corrente foram de 20 vezes, e os ensaios eletroquímicos realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹. Os diagramas apresentaram uma boa reprodutibilidade, tendo sido verificada mais uma vez uma grande dificuldade para a obtenção de diagramas em frequências abaixo de 1 Hz, e valores extremamente pequenos de impedância. Porém os aspectos mais importantes destes ensaios serão destacados nas comparações que seguem esta Figura.

Figura 5.96 – Diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida com camada de BTSE. Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.

A Figura 5.97 apresenta uma comparação entre diagramas de impedância local obtidos para a liga de alumínio 2024-T3 sem proteção (*bare*) e protegida com o silano BTSE. Os dois experimentos foram realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ com amplificação de sinal tanto de potencial como de corrente em 20 vezes, e com amplitude de perturbação de 80 mV, sendo, portanto, diretamente comparáveis. Além do mais a faixa de frequência apresentada é quase a mesma para os dois ensaios. Mais uma vez a comparação quantitativa direta entre os valores de impedância é extremamente difícil devido aos valores de frequência relativamente elevados em que os ensaios foram interrompidos, em

função da dispersão dos pontos em BF. Entretanto, a comparação visual dos diagramas de Nyquist mostra claramente dois aspectos importantes para o atual estágio de desenvolvimento da pesquisa: o primeiro é a nítida diferença entre as respostas dos dois sistemas, e o segundo é que, enquanto a amostra protegida com a camada de silano apresenta uma tendência ascendente para os valores de impedância no limite BF dos diagramas, a amostra não protegida tende a apresentar um comportamento resistivo, indicando que a primeira deveria apresentar valores mais elevados de impedância se frequências mais baixas pudessem ter sido atingidas. Porém os pontos mais relevantes e animadores desta comparação foram obtidos a partir das diferenças nas respostas AF verificadas nos diagramas de ângulo de fases de Bode. Para a amostra protegida com BTSE o ângulo de fases AF iniciou-se em frequências mais elevadas que para a amostra não protegida. Nas análises das respostas de impedância global para amostras revestidas com camadas protetoras a constante de tempo AF é associada à resposta do próprio revestimento, e aparecem em frequências mais elevadas que a resposta dos fenômenos interfaciais (Palomino, 2007; Palomino et al., 2007a, 2007b). Os resultados apresentados na Figura 5.97 indicam que através do sinal enviado pelo sistema de bi-eletrodo o analisador de frequências é capaz de registrar adequadamente as respostas de amostras com e sem revestimento. Por outro lado, na amostra revestida, aparentemente, ocorre um deslocamento da constante de tempo associada aos fenômenos interfaciais (segunda constante de tempo do diagrama) para frequências mais baixas, em comparação com a amostra não revestida (única constante de tempo do diagrama de ângulo de fases), apontando para um retardamento das reações de corrosão devido à presença do revestimento.

Figura 5.97 – Comparação entre diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 sem (*bare*) e com proteção com camada de BTSE. Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.

A Figura 5.98 apresenta a comparação entre os diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases de Bode (b) global e local para a amostra revestida com BTSE. Para efeitos de comparação direta os dois diagramas foram truncados na mesma frequência. Verificam-se formas semelhantes dos diagramas (com duas constantes de tempo), sendo a principal diferença entre eles o fato de que a constante de tempo AF inicia-se em frequências mais elevadas no ensaio local, provavelmente devido à grande proximidade entre o bi-eletrodo e

a superfície da amostra, o que minimiza os efeitos da resistência do eletrólito na parte AF dos diagramas de ângulo de fases de Bode.

(a)

(b)

Figura 5.98 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases de Bode (b) global e local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo.

Após os testes apresentados nas Figuras 5.96 e 5.98, foi introduzido um defeito (risco) no revestimento e a resposta de impedância local do sistema foi comparada com aquela obtida com o revestimento intacto (apresentada na Figura 5.96). Os resultados são

mostrados na Figura 5.99, tendo sido, mais uma vez, animadores. No limite BF o diagrama de Nyquist local para o eletrodo danificado apresentou um arco tendendo a um comportamento resistivo, o que é compatível com o estabelecimento de um processo corrosivo mais agudo na superfície. Por outro lado, no diagrama de Bode, o ângulo de fases em AF, associado à resposta da camada de BTSE, foi deslocado para frequências mais baixas após a introdução do risco, o que também é compatível com a menor proteção oferecida pela camada de BTSE. Além do mais, o aumento do tempo de contato do eletrodo danificado com o eletrólito teste provocou um maior deslocamento em frequências da constante de tempo AF, o que está associado à progressão da corrosão na região danificada.

Figura 5.99 – Comparação entre as respostas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE antes e após a introdução de um defeito (risco) no revestimento. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio.

Para a liga de alumínio revestida com BTSE, em vários dos experimentos realizados, um tipo bastante estranho de resposta foi obtido quando se tentou registrar a impedância do sistema em frequências inferiores a 1 Hz, os diagramas estão apresentados na Figura 5.100. Verificou-se que abaixo desta frequência a impedância real mudava quase drasticamente de direção, tendendo para valores negativos. Este tipo de resposta foi bastante comum nesta série de experimentos, e também na próxima a ser apresentada (eletrodos protegidos com BTSE modificado com a adição de íons Ce(IV)), e vários dos experimentos apresentados nas Figuras 5.96 a 5.99 foram truncados exatamente quando os

diagramas passavam a exibir tal comportamento. Como este tipo de resposta era obtido mais frequentemente depois de um período relativamente longo de ensaio, acredita-se que isto esteja ligado à platinização que poderia estar contaminada ou então desgastada devido a um período relativamente longo de ensaio.

Figura 5.100 – Diagramas de impedância localizada obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a região defeituosa do revestimento de BTSE aplicado sobre a liga de alumínio 2024-T3. Abaixo de aproximadamente 1 Hz a parte real da impedância tende para valores negativos. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio. Ensaios realizados em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.

Também foram realizados testes utilizando um eletrodo de alumínio revestido com camada de silano (BTSE) modificado com a adição de íons Ce. O procedimento experimental foi o mesmo descrito para as camadas de silano não modificadas, ou seja: testes comparativos de impedância local em regiões com e sem defeito na camada, comparação com o comportamento do eletrodo não revestido e comparação qualitativa com experimentos de impedância global do eletrodo revestido com silano modificado com Ce(IV). Os testes locais foram realizados usando amplificação de sinal de potencial e de corrente de 20 X e com amplitude de perturbação de 80 mV. Além do mais, o posicionamento do bi-eletrodo não foi modificado entre as diferentes medidas, evitando assim o efeito da resistência do eletrólito sobre a região alta frequência dos diagramas de ângulo de fases de Bode.

A Figura 5.101 apresenta os diagramas comparativos obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre regiões da camada de silano sem e com defeito (risco). Qualitativamente os resultados foram bastante semelhantes àqueles obtidos com o eletrodo revestido apenas com BTSE. No que diz respeito à análise visual dos diagramas de Nyquist, no limite BF, enquanto no diagrama obtido sobre a camada intacta existe ainda uma tendência de aumento da impedância, quando a camada foi danificada o arco capacitivo BF apresenta uma tendência a fechamento, indicando uma maior aceleração dos processos interfaciais para esta última situação. Por outro lado, a análise dos diagramas de ângulo de fases (assim como para os diagramas obtidos no eletrodo revestido apenas pelo BTSE), mostrou um comportamento mais capacitivo na região de altas frequências para o diagrama obtido com o bi-eletrodo posicionado em uma região não defeituosa da camada, o que está de acordo com o comportamento esperado para um sistema mais adequadamente protegido, enquanto houve uma diminuição do ângulo de fases e também seu deslocamento para frequências mais baixas nos diagramas obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a região defeituosa da camada. Para os diagramas obtidos com o bi-eletrodo posicionado sobre a região defeituosa, é interessante notar que quanto maior o tempo decorrido da introdução do defeito na amostra, maior o ângulo de fases da constante de tempo AF, e também maior o deslocamento do pico desta constante de tempo para frequências mais baixas. Este comportamento pode ser indicativo de uma auto-regeneração da camada de silano devido à presença dos íons Ce (Palomino et al., 2006). Porém isto é apenas uma hipótese remota, pois no momento estamos apenas tentando validar o procedimento experimental no bi-eletrodo.

Figura 5.101 – Comparação entre as respostas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 protegida por camada de BTSE modificada pela adição de íons Ce(IV) antes e após a introdução de um defeito (risco) no revestimento. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹ em um mesmo eletrodo. Os tempos na legenda indicam o tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste antes da realização do ensaio.

A Figura 5.102 apresenta a comparação entre os resultados de impedância local obtidos com a liga não protegida (*bare*), revestida com BTSE e revestida com BTSE modificado com cério. Em concordância com os resultados de impedância global previamente obtidos no LEC/DEQ/EPUSP (Palomino, 2007), os diagramas de Nyquist mostram claramente o melhor comportamento de impedância da amostra protegida com a camada de BTSE modificada. Por sua vez, os diagramas de ângulo de fases de Bode mostram que o ângulo de fases associado à constante de tempo AF (associada às camadas de revestimentos) inicia-se em frequências mais elevadas para a amostra protegida com a camada de BTSE modificado, indicando um melhor desempenho para esta camada em comparação com a camada não modificada, o que está de acordo com os resultados quantitativos. Por sua vez nos dois eletrodos protegidos com BTSE a segunda constante de tempo (associada aos fenômenos interfaciais) parece estar sendo deslocada para frequências mais baixas quando comparadas à única constante de tempo do diagrama para o eletrodo não protegido, indicando o retardamento dos processos de corrosão.

Figura 5.102 – Comparação entre diagramas de impedância local para a liga de alumínio 2024-T3 sem proteção (*bare*), protegida com camada de BTSE e protegida com camada de BTSE modificado com Ce(IV). Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹.

A Figura 5.103 apresenta diagramas de Nyquist obtidos no modo local (a) e global (b) para amostras da liga de alumínio 2024-T3 protegida com camada de BTSE modificado com Ce(IV). Apesar da diferença nas escalas e na faixa de frequência varrida em cada um dos diagramas, existe uma grande semelhança qualitativa entre os dois diagramas, mais uma vez comprovando a sensibilidade do bi-eletrodo à modificação introduzida, e mostrando a coerência entre os resultados locais e globais.

Figura 5.103 – Diagramas de Nyquist obtidos por impedância local (a) e global (b) para a liga de alumínio 2024-T3 protegida com camada de BTSE modificado com Ce(IV). Amplificação do sinal de potencial e de corrente em 20 x, e amplitude do sinal de perturbação de 80 mV. Ensaio realizado em solução de NaCl 0,1 mol . L⁻¹M.

Os resultados obtidos mostraram-se promissores, uma vez que, o sistema respondeu de forma coerente com os resultados de impedância de sistemas conhecidos.

6 DISCUSSÃO GERAL

Tendo em vista as diversas informações obtidas e discutidas dos resultados experimentais, este capítulo tem por objetivo reunir as mais relevantes.

Dois tipos de IMs foram identificados nas análises por MEV e EDS: Al-Cu-Mg (fase S) e Al-Cu-Mn-Fe. Nas três concentrações de cloreto de sódio utilizadas, os resultados mostraram-se coerentes com a literatura, confirmando o caráter heterogêneo dos mesmos sendo os IMs de Al-Cu-Mg mais ativos.

O estudo da AA2024-T3 por TEM e EDS indicou variações cristalográficas e composicionais para um mesmo tipo de IM. Estes resultados dão suporte aos diferentes comportamentos observados, não só entre IMs de composição nominal diferentes, mas também entre IMs com mesma composição, quando em contato com o meio agressivo.

Análise por PSIM comprovou o ataque seletivo dos IMs, sendo os de fase S mais ativos.

Concentrações elevadas de cloreto de sódio conduzem a ataque da matriz e dos IMs simultaneamente, como foi observado pelas análises de MEV, EDS e AFM. Isto dificulta o estudo do início dos processos de corrosão dos IMs. O uso de solução de cloreto de sódio com baixa concentração ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) permitiu observar mais detalhadamente a corrosão intrínseca dos IMs, e destes com relação à matriz, além de uma possível interação entre eles.

A caracterização microestrutural realizada permitiu propor uma sequência de eventos para o ataque localizado da AA2024-T3 sobre os IMs e nas suas vizinhanças, independente da natureza dos mesmos.

O uso de solução de cloreto de sódio de baixa concentração ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) foi relevante pois permitiu observar o comportamento de corrosão dos IMs nas primeiras horas de imersão, reduzindo a influência da atividade da matriz, e possibilitando a utilização de curvas de polarização e medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica, ambas técnicas eletroquímicas convencionais.

As medidas de OCP em função do tempo para a AA2024-T3 até 12 horas de imersão não apresentaram respostas características de quebra de película passiva, indicativa de corrosão por pite. Desta forma, as respostas obtidas nas curvas de polarização puderam ser atribuídas à corrosão dos IMs, presentes em grande quantidade na superfície da liga (cerca de 4% da sua área superficial).

Os resultados em solução de NaCl 0,001 mol L⁻¹ evidenciaram um processo ativo no ramo anódico das curvas de polarização atribuído à dissolução dos IMs e da matriz ao redor. Para tempos mais elevados de imersão, as curvas indicaram uma região passiva que foi associada ao enriquecimento em cobre.

O ramo catódico das curvas de polarização indicou, desde o início, controle por difusão, apresentando um patamar de densidade de corrente limite da reação de oxigênio. Além disso, a ativação do ramo catódico foi associada ao enriquecimento em cobre iniciando um processo auto-catalítico de corrosão.

Ensaio com NaCl 0,01 mol L⁻¹ apresentaram respostas semelhantes às aquelas obtidas para NaCl 0,01 mol L⁻¹ e diferenças sutis nas curvas de polarização, para os dois eletrólitos (pequenas polarizações ou despolarizações), foram preferencialmente atribuídas às diferentes amostras utilizadas e às heterogeneidades na superfície das mesmas. Para associação de tais respostas ao comportamento de corrosão dos IMs um estudo mais detalhado seria necessário.

Sobre o fenômeno de corrosão dos IMs por efeito eletroquímico e pelo efeito químico, a breve exploração realizada nesta tese permitiu constatar que em presença de íons cloreto os IMs presentes na AA2024-T3 sofrem tanto dissolução anódica pelo efeito eletroquímico quanto dissolução catódica pelo efeito químico do aumento do pH.

Para os resultados de EIS é importante salientar que a influência da elevada resistência do eletrólito sobre a parte real na região AF impede a identificação de fenômenos nesta região de frequências quando utilizada a representação tradicional de Bode. Nesta faixa de frequência estava caracterizado o comportamento dos IMs presentes na liga.

Os resultados de EIS convencional confirmaram aqueles obtidos com as curvas de polarização e as observações feitas por MEV e EDS em solução 0,001 mol L⁻¹ de cloreto de sódio. As respostas na região AF, com deslocamento da constante de tempo para frequências mais baixas, puderam ser associadas à dissolução dos elementos mais ativos presentes nos IMs, nas primeiras horas de imersão, tendendo a uma menor atividade com o tempo. Os resultados BF, por sua vez, indicaram controle por difusão.

Dois circuitos equivalentes foram propostos a partir dos resultados de EIS, sendo os dois adequados à simulação dos resultados: um deles mais adequado ao ajuste dos dados AF enquanto o outro foi mais representativo da região BF.

Os resultados de EIS em solução NaCl 0,01 mol L⁻¹ indicaram um controle por difusão menos evidente no OCP do que para a solução menos concentrada, principalmente em BF o que pode ser em virtude da maior agressividade do eletrólito levando a um maior ataque da matriz e maior contribuição da componente anódica em BF. Na faixa AF, uma pequena evolução foi observada o que também pode ser devida a maior agressividade da solução sem “reparação” da camada de óxido.

As interpretações dos resultados eletroquímicos associando-os ao comportamento de corrosão dos IMs presentes na AA2024-T3 em solução NaCl 0,001 mol L⁻¹ foram consolidadas pela avaliação de Al 99,99% nas mesmas condições. Contrariamente ao que foi observado para a liga, para o metal puro o OCP apresentou oscilações, para o mesmo tempo de imersão a que a liga foi submetida, indicando quebra da camada passiva devido à formação de pites. As curvas de polarização anódica do metal puro apresentaram região passiva bem definida para 4 horas de imersão passando a ativa com 12 horas de imersão, também caracterizando a formação de pites. O controle por difusão, observado nas curvas catódicas para a AA2024, foi bem menos intenso para o Al puro. Esta última afirmação foi de encontro às respostas de EIS para o metal puro que não apresentou comportamento de difusão em BF. Além disso, as respostas AF para o metal puro começaram a aparecer em frequências mais baixas do que as observadas para a liga, uma vez que este não possui em sua superfície sítios ativos como os IMs presentes na AA2024-T3, que foram os responsáveis pelas respostas nessa faixa.

A SVET não apresentou resolução espacial para associar os fenômenos observados aos IMs presentes na AA2024-T3. No entanto, o período de estágio permitiu a familiarização com o arranjo experimental e com a técnica que ainda não está disponível em laboratórios no Brasil.

Os resultados obtidos na etapa de montagem e da validação do sistema para LEIS foram promissores no que se refere a sua confiabilidade, porém pouco conclusivos devido à variabilidade. No entanto, a partir deles foi possível determinar as próximas etapas para continuidade do trabalho, como aperfeiçoar a construção do bi-eletródo e do processo de platinização e melhorar a faixa de frequência varrida pelo bi-eletródo. Além disso, a discussão dos resultados obtidos com a Dra Nadine Pèbère e futuramente com o Dr

Vincent Vivier, do CIRIMAT/ENSIACET-Toulouse/França, especialistas mundiais em técnicas localizadas, ajudará a esclarecer os aspectos obscuros nos resultados obtidos.

7 CONCLUSÕES

- ✓ Foi constatado o controle por difusão de oxigênio durante o processo de corrosão dos IMs presentes na AA2024-T3. Este controle foi evidenciado pelo patamar de corrente nas curvas de polarização catódica obtidas nas duas concentrações de cloreto utilizadas, patamar este que não ocorreu nos ensaios com alumínio puro.
- ✓ O uso de concentrações baixas de cloreto permitiu estudar o início da corrosão dos IMs presentes na liga por minimizar o ataque da matriz. Nestas condições, técnicas eletroquímicas convencionais puderam ser empregadas para estudo da corrosão dos IMs sem interferência representativa da matriz.
- ✓ As observações microestruturais por MEV, EDS e TEM indicaram diferenças composicionais e cristalográficas dentro de um mesmo IM. Estas informações permitiram um melhor entendimento do comportamento heterogêneo de corrosão entre IMs de mesma composição e a proposição de um mecanismo de dissolução independente da natureza do IM.
- ✓ Os resultados de EIS permitiram o ajuste com dois circuitos equivalentes sendo um característico do comportamento ativo dos IMs na AF e o outro característico do comportamento de difusão na BF. Ambos os circuitos são representativos do comportamento de corrosão dos IMs da AA2024-T3.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados nesta tese abrem possibilidades para alguns trabalhos futuros tais como:

- avaliação dos IMs presentes na AA2024-T3 utilizando TEM e EDS, antes e após a imersão em solução de cloreto de sódio de baixa concentração;
- aprofundamento da caracterização eletroquímica com amostras da liga AA2024-T3 com microestrutura mais controlada, visando distinguir os resultados obtidos das heterogeneidades advindas das diferentes amostras;
- estudo da liga AA2024-T3 em meio desaerado para consolidar a resposta de controle por difusão de oxigênio;
- investigação detalhada do efeito químico e eletroquímico sobre a corrosão dos IMs presentes na AA2024-T3, associando resultados obtidos por MEV e EDS a resultados eletroquímicos, em meio de Cl^- e SO_4^{-2} ;
- dar continuidade à validação e otimização do sistema para LEIS possibilitando o estudo da AA2024-T3 pela análise de regiões pré-determinadas, antes e depois da imersão no meio de ensaio, por MEV/EDS e LEIS e, após validação, instalar o módulo de deslocamento para LEIM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDYKEWICZ JR, A.J.; ISAACS, H.S.; DAVENPORT, A.J. The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v.142, n.10, p. 3342-3350, 1995.
- ALODAN, M.A.; SMYRL, W.H. Detection of localized corrosion using fluorescence microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v.144, n. 10, p. L282-L284, 1997.
- ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6. *Corrosion Science*, v. 45, n.8, p. 1733-1746, 2003.
- ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, v.49, n. 17-18, p. 2851-2862, 2004.
- ANNERGREN, I.; THIERRY, D.; ZOU, F. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels. *Journal of the Electrochemical Society*, v.144, n. 4, p. 1208-1215, 1997.
- ANNERGREN, I.; ZOU, F.; THIERRY, D. Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth. *Electrochimica Acta*, v.44, n. 24, p. 4383-4393, 1999.
- AOKI, I. V.; BERNARD, M. C.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; DESLOUIS, C. MELO, H. G. DE; JOIRET, S.; TRIBOLLET B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media *Electrochimica Acta*, v 46, n. 12, p. 1871-1878, 2001.
- ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 10 ed. ASM International Committee Handbook, 2 p. 1328, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Alumínio e suas ligas – Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2000. (NBR 6834).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Alumínio e suas ligas – Classificação das têmperas*. Rio de Janeiro: ABNT, 2000. (NBR 6835).

BARBUCCI, A.; CABOT, P.L.; BRUZZONE, G.; CERISOLA, G. Role of intermetallics in the activation of Al-Cu-Mg-Zn alloys *Journal of Alloys and Compounds*, v.268, n. 1/2, p. 295-301, 1998.

BARBUCCI, A.; BRUZZONE, G.; DELUCCHI, M.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution. *Intermetallics*, v.8, n. 3, p. 305-312, 2000.

BARIL G., BLANC, C., PÉBÈRE N. AC Impedance Spectroscopy in Characterizing Time-Dependent Corrosion of AZ91 and AM50 Magnesium Alloys Characterization with Respect to Their Microstructures *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 12, p. B489-B496, 2001.

BARIL, G.; BLANC, C.; KEDDAN, M.; PÉBÈRE, N. Local electrochemical impedance spectroscopy applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 10, p. B488-B493, 2003.

BASTOS, A. A. C. SVET – SCANNING VIBRATING ELECTRODE TECHNIQUE, *Manual de utilização traduzido para português*. V1.0/AACB03062002. 65 p. Lisboa. 2002.

BASTOS, A. A. C. *Estudo electroquímico do efeito da deformação mecânica no desempenho anticorrosivo da banda pré-pintada*. 2005. p. 69-70. Tese (Doutorado) – Instituto Superior técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

BASTOS, A. A. C. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por mq_fernanda@yahoo.com.br em 21 set. 2007.

BASTOS, A.C.; SIMÕES, A.M.; FERREIRA, M.G. Técnicas eletroquímicas com resolução espacial para o estudo da corrosão. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 23, n. 2, p. 6-13, 2004.

BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; SIMÕES, A.M. Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. *Progress in Organic Coatings*, v. 52, n. 4, 339-350, 2005.

BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; SIMÕES, A.M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corrosion Science*, v. 48, n. 6, p. 1500-1512, 2006.

BATTOCCHI, D.; HE, J.; BIERWAGEN, G.P.; TALLMAN, D.E. Emulation and study of the corrosion behavior of Al alloy 2024-T3 using a wire beam electrode (WBE) in conjunction with scanning vibrating electrode technique (SVET). *Corrosion. Science*, v. 47, n. 5, p. 1165-1176, 2004.

- BAYET, E.; HUET, F.; KEDDAM, M.; OGLE, K.; TAKENOUTI, H. Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode. *Electrochimica Acta*, v. 44, p.4117-4127, 1999.
- BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R, G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, n. 4, p. B140-B151, 2005.
- BLANC, C.; LAVELLE, B.; MANKOWSKI, G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*,. v.39, n. 3, p. 495-510, 1997.
- BLANC, C.; GASTAUD ,S.; MANKOWSKI, G. Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminium alloy in nitrate solutions. *Journal of Electrochemical Society*, v. 150, n. 8, p. B396-B404, 2003.
- BOISIER, G. *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement: applications aux couches d'anodisations colmatées*. 2008. Tese (Doutorado) – Institut Carnot-Cirimat, Toulouse, França.
- BONORA P.; DEFLORIAN L., F., FEDRIZZI L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion *Electrochimica Acta*, v 41, n. 8, p. 1073-1082, 1996.
- BUCHHEIT, R.G. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium-alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v.142, n. 11, p. 3994-3996, 1995.
- BUCHHEIT, R.G. The electrochemistry of θ (Al_2Cu), S (Al_2CuMg) and T_1 (Al_2CuLi) and localized corrosion and environment assisted cracking in high strength Al alloys. *Material Science Forum*, v.331-337, p. 1641-1646, 2002.
- BUCHHEIT, R.G.; GRANT, R.P.; HLAVA, P.F.; MCKENZIE, B., ZENDER, G.L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*, v.144, n. 8, p. 2621-2628, 1997.
- BUCHHEIT, R.G.; MONTES L.P.; MARTINEZ, M.A.; MICHAEL, J.; HLAVA, P.F. The electrochemical characteristics of bulk-synthesized Al_2CuMg *Journal of the Electrochemical Society*, v.146, n. 12, p. 4424-4428, 1999.
- BUCHHEIT, R.G.; MARTINEZ, M.A.; MONTES L.P. evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. *Journal of Electrochemical Society*, v.147, n. 1, p. 119-124, 2000.

- BUCHHEIT, R.G.; BOGER, R.K.; CARROLL, M.C.; LEARD, R.M.; PAGLIA, C.; SEARLES, J.L. The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys. *JOM*, v.53, n. 7, p. 29-33, 2001.
- CAMPESTRINI P., VAN WESTING, E. P. M., DE WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy. Part I: Nucleation and growth. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2553 – 2571, 2001a.
- CAMPESTRINI, P., VAN WESTING, E. P. M., DE WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy. Part II: EIS investigation. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2631 – 2647, 2001b.
- CAMPESTRINI, P. *Microstructure-related quality of conversion coating on aluminium alloys*. 2002. Tese (Doutorado) - TUDelft, The Netherlands.
- CAMPESTRINI, P.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; DE WIT, J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surface & Coatings Technology*, v.176, n. 3, p. 365-381, 2004.
- CHEN, G.S.; GAO, M.; WEI, R.P. Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion*, v.52, n. 1, p. 8-15, 1996.
- CHENG, Y.L.; ZHANG, Z.; CAO, F.H.; LI, J.F.; ZHANG, J.Q.; WANG, J.M.; CAO, C.N. A study of the corrosion of aluminium alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers. *Corrosion Science*. v. 46, p. 1649-1667, 2004.
- CONDE, A.; DAMBORENEA, J. de. An electrochemical impedance study of a natural aged Al-Cu-Mg alloy in NaCl. *Corrosion Science*, v.39, n. 2, p. 295-303, 1997.
- DASQUET, J.-P.; CAILLARD, D.; CONFORTO, E.; BONINO, J.-P.; BES, R. Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films*, v. 371, p. 183-190, 2000.
- DE WIT, J. H. W.; LENDERINK, H. J. W. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 7-8, p. 1111-1119, 1996.
- DE WIT. New knowledge on localized corrosion obtained from local measuring techniques. *Electrochimica Acta*, v.46, p. 3641-3650, 2001.
- DOMINGUES, L.; FERNANDES, J.C.S.; CUNHA BELO, M. DA; FERREIRA, M.G.S.; GUERRA-ROSA, L. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corrosion Science*, v.45, p. 149-160, 2003.

- EDINGTON, J.W. *Practical electron microscopy in materials science*. Great Britain, VNR, 1976.
- EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. *Metal Finishing* **97**, v. 1, p. 496 – 506, 1999.
- FERRARI, J. V.; COSTA, F. DE S.; MELO, H. G. Efeito da concentração de cloretos na corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 e 7050-T7451. In: INTERCORR 2008, 28º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2nd International Corrosion Meeting, Maio 12-16, 2008, Recife, PE. Proceedings... INTERCORR 2008. 1 CD-ROM.
- FRATEUR, I.; HUANG, V. M.-H.; ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET. B.; VIVIER, V. Experimental issues associated with measurement of local electrochemical impedance. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, n. 12, p. C719-C727, 2007.
- FRATEUR, I.; HUANG, V. M.-H.; ORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET. B.; VIVIER, V. Local electrochemical impedance spectroscopy: considerations about the cell geometry. *Eletrochimica Acta*, v. 53, n. 25, p. 7386-7395, 2008.
- FÜNKE W., *JOOCA*, v (9), p. 229 – 232, 1985.
- GALÍCIA, G. PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B.; VIVIER V. Corrosion study of an AZ91 magnesium alloy by EIS and LEIS. *ECS Transactions*. 1, v. 4, p.157, 2006.
- GAO, M.; FENG, C.R.; WEI, R. An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys. *Metallurgical and materials transactions A – Physical metallurgy and materials science*, v. 29A, n. 4, p. 1145-1151, 1998.
- GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion. Science*, v. 41, n. 3, p. 421-438, 1998.
- GUILLAUMIN, V.; SCHMUTZ, P.; FRANKEL G.S. Characterization of corrosion interfaces by the scanning Kelvin probe force microscopy technique. *Journal of the Electrochemical Society* , v. 148, n. 5, p. B163-B173, 2001.
- HANDBOOK ON THE TOXICOLOGY OF METALS. 2. ed. v. 2, Amsterdam, Nova Iorque, Elsevier, 1986
- HE, J.; GELLING, V.J.; TALLMAN, D.E.; BATTOCCHI, D.; BIERWAGEN, G.P. A scanning vibrating electrode study of chromated-epoxy primer on steel an aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, n. 10, p.3661-3666, 2000a.
- HE, J.; GELLING, V.J.; TALLMAN, D.E.; BATTOCCHI, D.; BIERWAGEN, G.P.; WALLACE, G.G. Conducting polymers and corrosion III. A scanning vibrating electrode study of poly (3-octyl-pyrrole) on steel and aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, n. 10, p. 3667-3672, 2000b.

- HINTZE P., CALLE, L. M., Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3 *Electrochimica Acta* v.51, p. 1761-1766, 2006.
- HIRSCH, P.B.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY, D.W.; WHELAN: M.J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*, p. 357-365, Butterworths, London, 1967.
- HITZIG, P.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W. J. AC impedance measurements on corroded porous aluminium oxide films. *Journal of Electrochemical Society*, v.133, n.5, p.887-892, 1986.
- HSU, N.; GARBER, J.D.; BRUNEL, R.; BRAUN, R.D. A scanning reference electrode for use during corrosive measurements. *Corrosion*, v. 43, n. 10, p. 606-610, 1987.
- HUANG, V. M.-H.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET. B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, n. 2, p. C89-C98, 2007b.
- HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; ORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET B. The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode. A global and local impedance analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, n. 2, p. C81-C88, 2007a.
- HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; ORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET B. The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions. A global and local impedance analysis *Journal of the Electrochemical Society* v. 154, n. 2, p. C99-C107, 2007c.
- ILEVBARE, G.O.; SCHNEIDER, O.; KELLY, R.G.; SCULLY, J.R. In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology - I. Localized corrosion of particles. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, n. 8, p. B453-B464, 2004.
- ISAACS, HS; KISSEL, G. Surface preparation and pit propagation in stainless steels. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 119, n. 12, p. 1628, 1972.
- ISAACS, H.S. The use of the scanning electrode technique for detecting defects in ion vapor deposited aluminium on steel. *Corrosion*, v. 43, n. 10, p. 594-598, 1987.
- ISAACS, H.S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique. *Corrosion Science*, v. 28, n. 6, p. 547-558, 1988.
- ISAACS, H.S. Limitations of in situ current density mapping for vibrating electrodes close to the metal surface. *Corrosion*, v. 46, n. 8, p. 677-679, 1990.

- ISAACS, H.S.; DAVENPORT, A.J.; SHIPLEY, A. The electrochemical response of steel to the presence of dissolved cerium. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n. 2, p. 390-393, 1991.
- ISAACS, H.S. The effect of height on the current distribution measured with a vibrating electrode probe. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n. 3, p. 722-728, 1991.
- ISAACS, H.S.; ALDYKIEWICZ, A.J.; THIERRY, D.; SYMPSON, T.S. Measurements of corrosion at defects in painted zinc and zinc alloy coated steels using current density mapping. *Corrosion*, v. 52, n. 3, p. 163-168, 1996.
- JIN, X. H., GOWERS, K. R., SCANTLEBURY, J.D. *JOOCA*, v. 3, p. 78 – 81, 1985.
- JORCIN, J.-B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v.51, p. 1473-1479, 2006.
- JORCIN J.-B. *Spéctroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, 2007. Tese (Doutorado), Institut Carnot-Cirimat, Toulouse, França.
- JORCIN, J.-B., BLANC, C., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B., VIVIER, V. Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum Experimental Approach and Mathematical Model. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, n. 1, p. C46-C51, 2008.
- KAGWADE, S.V.; CLAYTON, C.R.; CHIDAMBARAM, D.; DU, M.L.; CHIANG, F.P. The influence of acetone degreasing on the corrosion behavior of AA2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, n. 11, p. 4125-4130, 2000.
- KLOET, J. V.; HASSEL, A. W.; STRATMANN, M. Effect of Pretreatment on the Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 219, p. 1505-1518, 2005.
- KOWAL, K.; DeLUCCIA, J.; JOSEFOWICZ, J.Y.; LAIRD, C.; FARRINGTON, G.C. In situ atomic force observation of the corrosion behavior of aluminium-copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v.143, n. 8, p. 2471-2481, 1996.
- LEARD, R.R.; BUCHHEIT, R.G. Electrochemical characterization of copper-bearing intermetallic compounds and localized corrosion of Al-Cu-Mg-Mn alloy 2024. *Material Science Forum*, v.396-402, p. 1491-1496, 2002.
- LEBLANC, P.; FRANKEL, G.S. A study of corrosion and pitting initiation of AA2024-T3 using atomic force microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v.149, n. 6, p. B239-B247, 2002.

- LIAO, C.-M.; OLIVE, J.M.; GAO, M.; WEI, R.P. In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024. *Corrosion*, v. 54, n. 6, p. 451-458, 1998.
- LILLARD, R.S.; MORAN, P. J.; ISAACS, H. S. A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, n. 4, p.1007-1012, 1992.
- LIMA-NETO, P.; FARIAS, J. P.; HERCULANO, L. F. G.; MIRANDA, H. C., ARAÚJO, W. S., JORCIN J. B., PÉBÈRE, N. Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques, *Corrosion Science* v. 50, p. 1149–1155, 2008.
- LOWENHEIM, F. A. *Electroplating – American Electroplaters’ Society*. McGraw-Hill Book Company, USA, 1978.
- MIERISCH, A. M.; YUAN, J.; KELLY, R. G.; TAYLOR, S. R. Probing coating degradation on AA2024-T3 using local electrochemical and chemical techniques. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146(12), p.4449-4454, 1999.
- MIERISCH, A. M.; TAYLOR, S. R.; CELLI, V. Understanding the degradation of organic coatings through local electrochemical impedance methods. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 7, p.B309-B315, 2003.
- MIERISCH, A.M.; TAYLOR, S.R. Characterization of the Electrochemical Events at Intrinsic Breakdown Sites on Organically Coated AA2024-T3. *Journal of Corrosion Science and Engineering* v. 2 Paper 30. Acesso em 29/07/2005 Disponível em: <http://www2.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/Volume2/Paper30/v2p30.html>
- MIRKIN, M. V.; HORROCKS, B. R. Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope. *Analytica Chimica Acta*, 406, p. 119-146, 2000.
- MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.; CARMEZIM, M.J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection. *Applied Surface Science* v. 253, n. 16, p.6922-6931, 2007.
- MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M.P.; PAGETTI, J.; RICQ, L. Electrochemical characterization of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors. *Applied Surface Science* v. 183, p. 1-9, 2001.
- MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M.P.; PAGETTI, J.; RICQ, L. Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology* v. 173 p. 87-95, 2003.

- MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M.P.; NORMAND, B.; PAGETTI, J. EIS characterization of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science*, v. 47, p. 937–951, 2005.
- MUNITZ, A.; ZANGVIL, A.; METZGER, M. Analytical studies on some microconstituents in 2024 aluminum alloy. *Metallurgical Transactions A*, v.11, n. 11, p.1863-1868, 1980.
- NAGIUB, A.; MANSFELD, F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis. *Corrosion Science*. v. 43, p. 2001-2009, 2001.
- NANOTEC: software para tratamento de dados de AFM WSxM 4.0 develop 9.2 disponível no site: www.nanotec.es , acesso em setembro de 2006.
- OBISPO, H.M.; MURR, L.E.; ARROWOOD, R.M.; TRILLO, E.A. Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions. *Journal of Material Science*, v.35, n. 14, p. 3479-3495, 2000.
- OHALLORAN, RJ; WILLIAMS, LFG; LLOYD, CP. A microprocessor based isopotential contouring system for monitoring surface corrosion. *Corrosion*, v. 40, n. 7, p. 344-349, 1984
- ORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET. B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 153, n. 4, p. B129-B136, 2006.
- ORNEK, D.; JAYARAMAN, A.; WOOD, T.K.; SUN, Z.; HSU, C.H.; MANSFELD, F. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater. *Corrosion Science*, v.43, n. 11, p. 2121-2133, 2001.
- PALOMINO, L.; DE Castro, J.F.W.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, p. 651-659, 2003.
- PALOMINO, L.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v 51, n. 26, p. 5943-5953, 2006.
- PALOMINO L.E.M. *Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3*. 2007. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- PALOMINO, L.E.M.; PÁSZTI, Z.; AOKI, I.V.; DE MELO, H. G. Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests *Materials Research*, v. 10, p. 399, 2007a.
- PALOMINO L.E.M.; SUEGAMA, P.; AOKI, I.V.; PÁSZTI, Z.; DE MELO, H.G. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0,1 M NaCl *Electrochimica Acta* v. 52, p. 7496-7505, 2007b.
- PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. G. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science* .v. 50, p. 1258–1266, 2008.
- PARK, J.O.; PAIK, C.H.; ALKIRE, R.C. Scanning microsensors for measurement of local pH distributions at the microscale. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 8, p. L174-L176, 1996.
- PHILIPPE, L. V. S.; WALTER, G. W.; LYON, S. B. Investigating localized degradation of organic coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 4, p.B111-B119, 2003.
- POWELL, S.M.; MCMURRAY, H.N.; WORSLEY, D.A. Use of the scanning reference electrode technique for the evaluation of environmentally friendly nonchromate corrosion inhibitors. *Corrosion*, v. 55, n. 11, p. 1040-1051, 1999.
- REIS, F.M. *Investigação do tratamento com moléculas auto-organizáveis para substituição da cromatização da liga AA5052H32 no preparo da superfície prévio a pintura*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- REIS, F.M., BARITS, R. *A fosfatização*. Chemetall do Brasil, Edinter, São Paulo, 2000.
- REIS, F.M., BARITS, R. *Tratamento de Superfície*, Ano XX, n. 96, jul/ago, 1999.
- ROSETO-NAVARRO, N.C.; PELLICE, S.A.; DURÁN, A.; APARICIO M. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1283–1291, 2008.
- SALVATORI, M.C. AFM de contato – Apostilas do Curso de Microscopia de Força Atômica, IF/USP, 2006.
- SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G.S. Corrosion study of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy and in situ atomic force microscopy scratching. *Journal of the Electrochemical Society*, v.145, n. 7, p. 2295-2306, 1998a.

SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G.S. Characterization of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v.145, n. 7, p. 2285-2295, 1998b.

SCHNEIDER, O.; ILEVBAR, G.O.; SCULLY, J.R.; KELLY R.G. In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology - II. Trench formation around particles. *Journal of the Electrochemical Society*, v.151, n. 8, p. B465-B472, 2004.

SCHNEIDER, O.; KELLY, R.G. Localized coating failure of epoxy-coated aluminium alloy 2024-T3 in 0.5 M NaCl solutions: Correlation between coating degradation, blister formation and local chemistry within blisters. *Corrosion Science*. v. 49, p. 594–619, 2007.

SHAO, M.; FU, Y.; HU R.; LIN.; C. A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. *Material Science and Engineering*, A344, p. 323-327, 2003.

SHIH, H.; MANSFELD, F. A fitting procedure for impedance spectra obtained for cases of localized corrosion. *Corrosion*, v.45, n. 8, p. 610-614, 1989.

SIMÕES, A.M.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D.E.; BIERWAGEN, G.P. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. *Corrosion Science*, v. 49, n. 10, p. 3838-3849, 2007a.

SIMÕES, AM; BASTOS, AC; FERREIRA, MG, GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., GONZÁLEZ, S., SOUTO, R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell. *Corrosion Science*, v. 49, n. 2, p. 726-739, 2007b.

SMITH, W.F. *Princípios da ciência e engenharia dos materiais*. 3 ed. Versão portuguesa, McGraw Hill, 1998.

SOUTO, R.M.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., BASTOS, A.C.; SIMÕES, A.M. Investigating corrosion process in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron. *Corrosion Science*, v. 49, p. 4568-4580, 2007.

SUKAMOTO, J.P.H.; SMYRL, W.H.; CASILLAS, N.; ALODAN, M.; JAMES, P.; JIN, W.; DOUGLAS, L. Microvisualization of corrosion. *Materials Science and Engineering*, A198, p.177-196, 1995.

SUSAC, D.; SUN, X., MITCHELL, K.A.R. Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy. *Applied Surface Science* v. 207, p. 40-50, 2003.

SUTER, T.; ALKIRE, R. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148. n. 1, p. B36-B42, 2001.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Pitting corrosion of metals. NACE, 1986.

- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminium. *Corrosion. Science*, v. 41, n. 9, p. 1743-1767, 1999.
- TAN, Y. Monitoring localized corrosion processes and estimating localized corrosion rates using a wire beam electrode. *Corrosion*, v. 54, n. 5, p. 403-413, 1998.
- TAYLOR, S. R. Incentives for using local electrochemical impedance methods in the investigation of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 43, p. 141-148, 2001.
- ULMAN, A, *Chem. Rev.*, p.1533-1554, 1996
- ULMAN, A. *Thin Films "Organic thin films and surfaces: directions for the nineties.* v. 20, New York, Academic Press, 1995.
- URUSHIRO, K.; SUGIMOTO, K. Stress corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg alloys in NaCl solution. *Corrosion Science*, v.19, n. 8, p. 225-236, 1979.
- VOEVODIN, N.N.; KURDZIEL, J.W.; MANTZ, R. Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by modified self-assembled nanophase particle (MSNAP) sol-gel. *Surface & Coatings Technology*. v. 201, p. 1080–1084, 2006.
- VUILLEMIN, B.; PHILIPPE, X.; OLTRA, R.; VIGNAL, V.; COUDREUSE, L.; DUFOUR, L.C.; FINOT, E, SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection. *Corrosion Science* v. 45, p. 1143-1159, 2003.
- WANG, S.C.; STARINK, M.J. Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys. *Acta Materialia*, v. 55, n. 3, p. 933-941, 2007.
- WEI, R. P.; LIAO, C.-H.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys *Metallurgical and materials transactions A – Physical metallurgy and materials science*, v.29A, n. 4, p. 1151-1160, 1998.
- WIGGLE, R. R., SMITH, A. G., PETROCELLI, J. V. *Journal of Paint Technology*, v. 40, n. 519, p. 174 – 186, 1968.
- WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy – III imaging.* USA, Springer, 1996.
- WIPF, D. O. Initiation and study of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. *Colloids and Surfaces A*, 93, p. 251-261, 1994
- X. SUN, R. LI, K.C. WONG, K.A.R. MITCHELL, T. FOSTER, Surface effects in chromate conversion coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Journal of Materials Science*, v.36, p. 3215-3220, 2001.
- YASAKAU, K.A.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Suppression of copper redeposition by RE salts and organic complexants as effective tactics of localized corrosion

inhibition on AA2024, in: 9th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, França, 2006, p.29.

ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; BASTOS, A.C.; KARAVAI, O.V.; FERREIRA, M.G.S. On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings. *Electrochemistry Communications*. v. 9, p. 2622–2628, 2007.

ZHU, DANQING.; VAN OOIJ, WIM J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA2024-T3. *Corrosion Science* , v.45, p. 2163-2175, 2003.

ZOU, F.; THIERRY, D. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings. *Eletrochimica Acta*, v. 42, n. 20-22, p. 3293-3301, 1997a.

ZOU, F.; THIERRY, D.; ISAACS, H. S. A high resolution probe for localized electrochemical impedance spectroscopy measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144(6), p.1957-1965, 1997b.