

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ESTUDO DA CORROSÃO NAS LIGAS DE ALUMÍNIO 3105 E 5052**

Mônica Scarabotto

Engenheira Química

Dissertação para obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ESTUDO DA CORROSÃO NAS LIGAS DE ALUMÍNIO 3105 E 5052**

Mônica Scarabotto

Engenheira Química

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre - RS

2018

Scarabotto, Monica

ESTUDO DA CORROSÃO NAS LIGAS DE ALUMÍNIO 3105 E  
5052 / Monica Scarabotto. -- 2018.

113 f.

Orientadora: Lisete Cristine Scienza.

Coorientadora: Eliena Jonko Birriel.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Corrosão. 2. Alumínio. 3. Liga 3105. 4. Liga  
5052. I. Scienza, Lisete Cristine, orient. II.  
Birriel, Eliena Jonko, coorient. III. Título.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pela orientadora, coorientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza (UFRGS)

Coorientadora: Prof. Dra. Eliena Jonko Birriel (UCS)

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dra. Alessandra Fiorini Baldissera (UFRGS)

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit (UFRGS)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ester Schmidt Rieder (ULBRA)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Julho de 2018

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Orildo e Neide, pelo apoio e inspiração na busca do conhecimento contínuo através da educação.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra Lisete Cristine Scienza, e à coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dra Eliena Jonko Birriel, pela orientação, correção e apoio.

À empresa Marcopolo, pelo apoio estrutural para a realização do estudo.

À todos os colegas das áreas do Laboratório Químico, Mecânico, Ferramentaria e Pintura da empresa Marcopolo, que com seu esforço contribuíram para a realização da parte experimental.

Às empresas Axalta, Klintex e CBA que contribuíram com materiais para a realização da parte experimental.

Enfim, à todos que de alguma forma participaram deste trabalho, direta ou indiretamente, os meus sinceros agradecimentos. À todos que de alguma forma auxiliaram, agradeço por acreditarem no meu potencial, nas minhas ideias, principalmente quando nem eu mais acreditava, e tanto contribuíram para a conclusão de mais uma etapa de minha vida.

“Não importa o que você é  
O importante é o que você quer ser...”

Autor Desconhecido

## RESUMO

A resistência à corrosão das ligas de alumínio está relacionada ao meio de exposição, composição química, presença de intermetálicos e microestrutura do metal, entre outras. Neste trabalho investigou-se a corrosão nas ligas de alumínio 3105 H16 e 5052 H34, comumente utilizadas na indústria de carrocerias de ônibus, em meio aquoso continham íons agressivos, tais como cloretos, sulfatos e hidroxilas. Avaliou-se comparativamente o comportamento destas ligas com os revestimentos de proteção de Nanocerâmico, Cromo VI, Cromo III e Sistema de Pintura em exposição atmosférica acelerada e imersão em diferentes meios agressivos. Estudos mais aprofundados restringiram-se às ligas sem tratamento, para as quais foram realizados ensaios de exposição acelerada em névoa salina neutra, névoa salina acética, câmara de umidade e exposição atmosférica natural. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foi empregada para caracterizar a superfície das ligas antes e após os ensaios de névoa salina neutra e acética. O comportamento eletroquímico das ligas sem tratamento foi determinado através do monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que o tratamento de Cromo VI foi o que obteve melhor desempenho na proteção de ligas de alumínio, particularmente para a liga 5052. De um modo geral, a liga 5052 apresentou maior resistência à corrosão nos meios testados em presença ou não de tratamentos superficiais. Na exposição à névoa salina, a corrosão manifestou-se principalmente na forma de pites. Ficou comprovado que o efeito do íon  $\text{Cl}^-$  é importante, porém o fator preponderante do comportamento à corrosão das ligas de alumínio está relacionado ao pH do meio de exposição, sendo este recomendado para avaliar revestimentos protetores. Além das condições do meio ao qual o metal será exposto, na seleção de tratamentos anticorrosivos é importante considerar as particularidades de cada liga, uma vez que suas características composicionais e microestruturais exercem relevante influência no desempenho à corrosão.

Palavras chave: Ligas de Alumínio. Corrosão. pH. Pites. Tratamento Superficial

## ABSTRACT

The corrosion resistance of aluminum alloys is related to the exposure medium, chemical composition, presence of intermetallic particles and metallic microstructure, among others. This work investigated corrosion of 3105 H16 and 5052 H34 aluminum alloys commonly used in the bus body industry in aqueous media containing aggressive ions, such as chlorides, sulfates and hydroxyls. The behavior of these alloys with the protective coatings of Nanoceramic, Chromium VI, Chromium III and Paint System in accelerated atmospheric exposure and immersion in different aggressive media was evaluated comparatively. Further studies were restricted to untreated alloys for which accelerated exposure tests were performed on neutral salt spray, acetic salt spray, moisture chamber and natural atmospheric exposure. Field scanning electron microscopy was used to characterize the alloys surface before and after neutral and acetic salt spray tests. The electrochemical statement of the untreated alloys was determined by monitoring the open circuit potential, anodic potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Results have shown that the treatment with Chromium VI was the one that obtained better performance in the protection of the aluminum alloys, particularly for 5052 alloy. In general, 5052 aluminum alloy presented greater resistance to corrosion in all tested media, with or without surface treatments. Under salt spray exposure, the corrosion attack appeared mainly in the form of pitting. It has been proven that the effect of Cl<sup>-</sup> ion is important, but the predominant factor on the corrosion behavior of aluminum alloys is related to the pH of the exposure medium, which is recommended to evaluate protective coatings. Besides the conditions of the medium to which the metal will be exposed, in the selection of anticorrosive treatments it is important to consider the particularities of each alloy, since its compositional and microstructural characteristics exert a relevant influence on the corrosion performance.

Key Words: Aluminum Alloys. Corrosion. pH. Pitting. Surface Treatments

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados às ligas de alumínio.....	22
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio.....	24
Figura 3 - Representação da corrosão por pites .....	27
Figura 4 - Mecanismo de corrosão pites do alumínio.....	27
Figura 5 - Representação da corrosão intergranular.....	29
Figura 6 - Corrosão filiforme.....	31
Figura 7 - Mecanismo da corrosão filiforme .....	31
Figura 8 - Representação de esquema de pintura .....	38
Figura 9 - Fluxogramas dos tratamentos superficiais.....	40
Figura 10 - Disposição dos corpos de prova no ensaio SSN .....	41
Figura 11 - Representação da medição de potencial .....	43
Figura 12 - Sistema montado para medição de curvas de polarização.....	44
Figura 13 - Representação da célula eletroquímica .....	45
Figura 14 - Microscópio e disposição dos corpos de prova para a análise de MEV.....	46
Figura 15 - Intemperismo natural Caxias do Sul-RS .....	48
Figura 16 - Intemperismo natural Hialeah-FL.....	48
Figura 17 - Diagrama de ensaios, meios utilizados e corpos de prova ensaiadas .....	50
Figura 18 - Corpo de prova exposto à SSN com corrosão por pites e frestas no isolamento das bordas.....	53
Figura 19 - Corpos de provas expostos à SSA e SSN após 100 h de exposição .....	54
Figura 20 - Corpos de prova com revestimento nanocerâmico expostos à SSA e SSN após 100 h de exposição.....	56
Figura 21 - Corpos de prova de alumínio com revestimento de cromo hexavalente expostas à SSA e SSN após 100 h de exposição.....	57
Figura 22 - Corpos de prova de alumínio com revestimento de cromo trivalente expostas à SSA e SSN após 100 h de exposição .....	59
Figura 23 - Corpos de prova de alumínio com sistema de pintura expostos à SSA e SSN após 1000 h de exposição.....	61
Figura 24 - Corpos de prova de alumínio expostas à câmara úmida .....	64
Figura 25 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 3105.....	67

Figura 26 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 5052.....	67
Figura 27 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 após a imersão.....	68
Figura 28 - Evolução gasosa do alumínio exposto a solução NaOH.....	70
Figura 29 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento nanocerâmico.....	72
Figura 30 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento nanocerâmico.....	72
Figura 31 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento nanocerâmico após a imersão.....	73
Figura 32 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento à base de cromo hexavalente .....	75
Figura 33 - Curva potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento à base de cromo hexavalente .....	75
Figura 34 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento de cromo hexavalente após a imersão.....	76
Figura 35 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento à base de cromo trivalente .....	78
Figura 36 - Curvas potencial <i>versus</i> tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento à base de cromo trivalente .....	79
Figura 37 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento à base de cromo trivalente após a imersão.....	79
Figura 38 - Curva polarização na solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7 .....	81
Figura 39 - Curva polarização na solução de NaCl pH 3.....	81
Figura 40 - Curva polarização na solução de NaCl pH 7.....	82
Figura 41 - Curva polarização na solução de NaOH pH 10.....	83
Figura 42 - Diagrama de Nyquist na solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
Figura 43 - Diagrama de Nyquist na solução de NaCl pH 3 .....	85
Figura 44 - Diagrama de Nyquist na solução de NaCl pH 7 .....	85
Figura 45 - Imagens de MEV da liga 3105 .....	87
Figura 46 - Imagens de MEV da liga 5052 .....	87
Figura 47 - Espectro de EDS das partículas liga 3105.....	88
Figura 48 - Espectro de EDS das partículas liga 5052.....	89
Figura 49 - Imagens de MEV Liga 3105 após ensaio de SSN .....	89

Figura 50 - Espectro de EDS das partículas na liga 3105 após SSN.....	90
Figura 51 - Representação do MEV Liga 5052 após ensaio SSN.....	91
Figura 52 - Espectro de EDS das partículas liga 5052 após SSN.....	91
Figura 53 - Imagens de MEV Liga 3105 após ensaio de SSA.....	92
Figura 54 - Imagens de MEV Liga 5052 após ensaio de SSA.....	92
Figura 55 - Imagem de MEV e espectros de EDS das partículas liga 3105 após SSA .	93
Figura 56 - Imagem de MEV e espectros de EDS das partículas liga 5052 após SSA .	94
Figura 57 - Liga 3105 Intemperismo natural Caxias do Sul-RS, após 6 meses de exposição .....	97
Figura 58 - Liga 5052 Intemperismo natural Caxias do Sul-RS, após 6 meses de exposição .....	97
Figura 59 - Liga 3105 Intemperismo natural Hialeah-FL, após 6 meses de exposição .	98
Figura 60 - Liga 5052 Intemperismo natural Hialeah-FL, após 6 meses de exposição .	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do alumínio .....	19
Tabela 2 - Influência dos elementos nas propriedades da liga do alumínio .....	20
Tabela 3 - Ligas de alumínio importantes (ASTM) .....	23
Tabela 4 - Composição química das ligas (%) .....	39
Tabela 5 - Soluções utilizadas no ensaio de imersão na concentração 0,1 M .....	43
Tabela 6 - Dados climáticos do intemperismo natural da cidade de Caxias do Sul – RS .....	47
Tabela 7 - Dados climáticos do intemperismo natural da cidade de Hialeah-FL.....	47
Tabela 8 - Índice de deterioração de Brooks.....	49
Tabela 9 - Resultados de exposição SSN e SSA do alumínio .....	52
Tabela 10 - Resultados de exposição à SSN e SSA das ligas de alumínio com revestimento nanocerâmico .....	55
Tabela 11 - Resultados de exposição à SSN e SSA do alumínio com revestimento de cromo hexavalente .....	56
Tabela 12 - Resultados de exposição à SSN e SSA do alumínio com revestimento de cromo trivalente.....	58
Tabela 13 - Resultados de exposição à SSN e SSA.....	59
Tabela 14 - Resultados de exposição à câmara úmida.....	63
Tabela 15 - Resultados de exposição à imersão.....	66
Tabela 16 - Resultados de exposição à imersão com revestimento nanocerâmico .....	71
Tabela 17 - Resultados de exposição à imersão com revestimento à base de cromo hexavalente .....	73
Tabela 18 - Resultados de exposição a imersão com revestimento à base de cromo trivalente.....	77
Tabela 19 - Índice de deterioração.....	95
Tabela 20 - Resultado da exposição na cidade de Caxias do Sul-RS .....	96
Tabela 21 - Resultado da exposição na cidade de Hialeah-FL .....	98

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS .....	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
2.1 ALUMÍNIO .....	18
2.1.1 Características do alumínio.....	19
2.1.2 Aplicações do alumínio .....	19
2.1.3 As ligas de alumínio.....	20
2.1.4 Corrosão em alumínio.....	23
2.1.5 Seleção da liga.....	32
2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS UTILIZADOS EM ALUMÍNIO .....	34
2.2.1 Nanocerâmicos .....	35
2.2.2 Cromatização .....	35
2.2.3 Revestimentos orgânicos – tintas .....	36
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>39</b>
3.1 MATERIAIS .....	39
3.1.1 Ligas alumínio .....	39
3.1.2 Preparação dos corpos de prova.....	39
3.1.3 Reagentes .....	40
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	41
3.2.1 Ensaio de exposição acelerada.....	41
3.2.2 Ensaio de imersão.....	42
3.2.3 Ensaio eletroquímico .....	44
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).....	45
3.2.5 Intemperismo natural .....	46
3.2.6 Diagrama de experimentos.....	50
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>

4.1 ENSAIO DE NEVOA SALINA NEUTRA E ACÉTICA .....	52
4.1.1 Ligas sem revestimento.....	52
4.1.2 Ligas com revestimento nanocerâmico .....	54
4.1.3 Ligas com revestimento cromo hexavalente .....	56
4.1.4 Ligas com revestimento cromo trivalente.....	58
4.1.5 Ligas com sistema de pintura .....	59
4.2 ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA .....	63
4.3 ENSAIO DE IMERSÃO .....	66
4.3.1 Ligas sem revestimento.....	66
4.3.2 Ligas revestidas com revestimento nanocerâmico.....	71
4.3.3 Ligas com revestimento à base de cromo hexavalente.....	73
4.3.4 Ligas com revestimento à base de cromo trivalente .....	77
4.4 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	80
4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	84
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	86
4.7 INTEMPERISMO NATURAL .....	95
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>100</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O alumínio (Al) e suas ligas se destacam por suas excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais está o baixo peso específico, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica e a infinita reciclagem, apresenta uma ampla variedade de utilização, que o torna o metal não ferroso mais consumido e o mais importante.

Trata-se de um metal amplamente utilizado nos mais diversos setores industriais, tais como: construção civil, indústria de alimentos, defensivos agrícolas, automobilística, aeronáutica. Sua excelente resistência à corrosão em vários meios é proporcionada por uma fina camada de óxido que passiva a superfície. Contudo, como todos os metais passiváveis, o Al é suscetível a algumas formas de corrosão, em especial à corrosão localizada na forma de pites. Esta corrosão é reconhecida por ser extremamente danosa, pelo fato de poder ocasionar perfurações no material, rompendo a estrutura quando em situação de serviço.

Os problemas com a corrosão são frequentes e atingem os mais variados ramos de atividade, dentre os quais pode-se destacar as indústrias química, naval, construção civil, automobilística e de transportes. As consequências econômicas que atingem essas atividades incluem os seguintes elementos: reposição de equipamentos ou peças corroídas, manutenção preventiva, desligamento de equipamentos devido às falhas ocasionadas pela corrosão e perda de produtos através de tubulações corroídas, além de todo o prejuízo causado ao meio ambiente. Pode-se considerar que a corrosão implica num dos mais importantes fatores econômicos da atualidade.

O Al puro possui boas propriedades de resistência à corrosão, porém baixa resistência mecânica para aplicações estruturais. A adição de elementos de liga é utilizada para aumentar a resistência mecânica do Al sendo este processo utilizado para a preparação de uma vasta gama de ligas, dependendo da aplicação desejada. Contudo, a inclusão de outros elementos na matriz Al tem efeito na resistência à corrosão do metal.

Atualmente há muitos estudos sobre o mecanismo de corrosão de ligas de Al comercial (1XXX), ricas em cobre (Cu) (2XXX), zinco (Zn) (7XXX) e magnésio (Mg) e silício (Si) (6XXX). Poucos estudos são encontrados com as ligas à base de manganês (Mn) (3XXX) e magnésio (Mg) (5XXX), muito utilizadas no setor automotivo devido, principalmente, a resistência à corrosão. As ligas da série 3XXX não são tratáveis

termicamente, apresentam 20% a mais de resistência mecânica que as ligas das séries 1XXX e também apresentam elevada ductilidade. As ligas da série 5XXX apresentam boas características de soldagem, são mais leves e, em geral, a resistência aumenta com os teores crescentes de Mg (ABAL, 2007).

As ligas 3105 e 5052 são atualmente utilizadas em carrocerias para ônibus. Porém, a disponibilidade de informações quanto ao desempenho à corrosão destas ligas é precária na literatura científica. Desta forma, é importante avaliar os processos envolvidos na corrosão destes materiais, bem como os processos de proteção. Conhecendo-se as propriedades destes metais, pode-se propor mecanismos de corrosão e métodos de proteção adequados. Na aplicação destas ligas, podem ocorrer diferentes processos corrosivos devido às condições da superfície do material. Também, deve-se levar em conta que estes veículos circulam em diferentes regiões e cada uma tem um nível de corrosividade. Desta forma, o presente estudo se propõe a investigar as ligas de Al 3105 H16 e 5052 H34, empregadas na indústria automotiva, em diferentes meios corrosivos, a fim de avaliar seu desempenho frente à corrosão.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a corrosão nas ligas de Al 3105 H16 e 5052 H34 utilizadas na indústria de carrocerias de ônibus, em meio aquoso que contenham íons agressivos, tais como: cloretos, sulfatos e hidroxilas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) analisar comparativamente o comportamento das ligas 3105 e 5052 sem revestimento e com os revestimentos de proteção (Nanocerâmico, Cromo VI, Cromo III e Sistema de Pintura) por exposição atmosférica acelerada e imersão em diferentes meios agressivos;
- b) avaliar o efeito do pH na resistência a corrosão das ligas de Al em exposição atmosférica acelerada;
- c) verificar a resistência à corrosão das ligas de Al sem revestimentos por exposição atmosférica natural e acelerada;
- d) avaliar o comportamento eletroquímico das ligas em soluções neutra, ácida e alcalina por polarização dinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- e) caracterizar as superfícies das ligas empregando técnicas de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste referencial teórico serão apresentadas informações sobre o Al, suas ligas, corrosão, tratamentos superficiais e algumas características e propriedades de superfícies revestidas (revestimento orgânico – pintura).

### 2.1 ALUMÍNIO

O Al e suas ligas são normalmente utilizados devido às suas propriedades de alta resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas, baixa densidade, boa condutividade térmica e elétrica, boa refletibilidade à luz e ao calor (PANOSSIAN, 1993).

O Al é um metal que possui excelente combinação de propriedades úteis resultando numa adequabilidade técnica para um campo extraordinário de aplicações em engenharia. Devido a sua ductilidade e maleabilidade, pode ser facilmente transformado utilizando processos metalúrgicos normais, sendo assim viável à indústria manufatureira em qualquer forma que seja requerida. (VIANNA; RIBEIRO; RECKZIEGEL, 2006).

O Al e suas ligas constituem o material mais importante, depois do aço, para várias aplicações com diferentes práticas. É um metal altamente reativo, constitui uma película fina e contínua de óxido ( $Al_2O_3$ ) inerte em presença do ar, sendo que esta película protege o metal contra a corrosão (WOLYNEC; WEXLER; FENILI, 1997). Embora a presença desta fina camada de óxido proporcione uma excelente resistência à corrosão e durabilidade, em ambientes agressivos, o filme de óxido não fornece uma longa resistência à corrosão, que resulta em ataque localizado da superfície do substrato (FLAMINI; TRUEBA; TRASATTI, 2012).

Algumas ligas são menos resistentes à corrosão do que outras, particularmente ligas de elevada resistência mecânica. Tais ligas podem ser efetivamente protegidas da maioria das influências corrosivas, do revestimento das superfícies expostas com uma fina camada de Al puro ou ligas de alta resistência à corrosão. Portanto, diferentes tratamentos de superfície são necessários para obter os níveis de proteção desejados. Uma das alternativas mais simples seria a pintura da superfície (TROMPETTE, 2010).

### 2.1.1 Características do alumínio

A combinação de propriedades faz do Al um dos mais versáteis materiais utilizados na engenharia, arquitetura e indústria em geral (KRAWIEC; SZKLARZ; VIGNAL, 2012). As propriedades do Al quando puro são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do alumínio

<b>Propriedades físicas típicas</b>	
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,70
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	660
<b>Módulo de elasticidade (Mpa)</b>	70000
<b>Resistência à tração (Mpa)</b>	90
<b>Coefficiente de dilatação térmica (L/°C)</b>	2,3x10 <sup>-5</sup>
<b>Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)</b>	0,53
<b>Condutibilidade elétrica (%IACS)</b>	62
<b>Resistividade (ohm/cm<sup>3</sup>)</b>	2,6x10 <sup>-6</sup>
<b>Refletividade (%)</b>	> 80

Fonte: adaptado ABAL (2007)

O Al não é um material magnético, sendo normalmente utilizado como proteção em equipamentos eletrônicos. Também não é um material que produz faíscas, o que é uma característica muito importante, por isso é utilizado na estocagem de substâncias inflamáveis ou explosivas, bem como em caminhões-tanque de transporte de materiais combustíveis.

Por ser um material que possui características “não-tóxicas”, permite sua utilização em utensílios domésticos, sem gerar efeitos nocivos ao organismo humano (ABAL, 2007).

### 2.1.2 Aplicações do alumínio

As primeiras aplicações do Al foram em objetos de decoração, como molduras de espelhos, travessas e utensílios domésticos. Com o passar dos anos, cresceu a diversidade das aplicações do Al, a qual expandiu para a indústria automobilística, construção civil, robótica, aeroespacial, utensílios domésticos ou embalagens (FERRARI, 2008).

As principais utilizações do Al são:

- Embalagens: papel de Al, latas, tetrabriks;
- Construção civil: janelas, portas, divisórias, grades;
- Bens de uso: utensílios de cozinha, ferramentas (ABAL, 2007; FERRARI, 2008).

### 2.1.3 As ligas de alumínio

O principal objetivo das ligas de Al é aumentar a resistência mecânica, de forma que novas ligas têm sido desenvolvidas, cada uma com combinação de propriedades adequadas a uma aplicação específica.

Pequenas quantidades de elementos metálicos devem ser adicionadas para conferir ao Al determinadas características. Elementos de liga que podem ser adicionados ao Al são Cu, Mn, Si, Mg, mercúrio (Hg), Zn, índio (In), gálio (Ga) ou estanho (Sn). Quando adicionados elementos de liga, que são menos ativos do que o Al, é observado um aumento do potencial de corrosão. Si, Cu e Mn são mais nobres do que o Al, portanto o potencial de corrosão aumenta. Zn e Mg são mais ativos que o Al, assim, o potencial de corrosão do Al diminui (KHIRECHE, 2014). Através da combinação simultânea de diferentes elementos de liga, por exemplo, o Mg e o Si (Al-Mg-Si), obtêm-se ligas que apresentam uma resistência mecânica inferior à das ligas de Al e Cu (Al-Cu), mas possuem maior resistência à corrosão e são facilmente moldadas e soldadas (MOREIRA, 2012). Na Tabela 2 apresentam-se alguns dos principais elementos de liga.

Tabela 2 - Influência dos elementos nas propriedades da liga do alumínio

Elementos de liga	Influência dos elementos de liga
<b>Cobre</b>	Aumenta a resistência mecânica
<b>Manganês</b>	Aumenta a resistência mecânica e ligeiramente a resistência à corrosão, em particular a resistência à corrosão sob tensão
<b>Silício</b>	Aumenta a resistência à corrosão e melhora a característica de fundição
<b>Magnésio</b>	Aumenta a resistência mecânica e resistência à corrosão em geral e proporciona maior facilidade de soldadura
<b>Zinco</b>	Aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão em meios alcalinos e maior facilidade de soldadura

Fonte: Moreira (2012)

Raramente uma só liga não pode combinar todas as características excelentes para cada aplicação, sendo indispensável conhecer as vantagens e limitações de cada uma delas para que se possa fazer a melhor escolha.

Podem-se dividir os elementos entre aqueles que conferem à liga a sua propriedade principal (resistência mecânica, resistência à corrosão, fluidez no preenchimento de moldes, etc.), os que têm função acessória, como o controle de microestrutura e das impurezas e traços que comprometem a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo.

Conforme o grupo de ligas, um determinado elemento químico tem função como adição ou é indesejável como impureza. Um exemplo disso é o chumbo (Pb), que é acrescentado às ligas de usinagem com finalidade “quebra-cavacos”, mas por ser um metal tóxico sofre fortes restrições em produtos que entram em contato com alimento (ABAL, 2007).

Conforme o produto, as ligas de Al podem ser divididas em dois grupos:

- ligas conformadas ou trabalhadas: designadas à fabricação de produtos semiacabados, como laminados planos (placas, chapas e folhas), laminados não planos (tarugos, barras e arames) perfis extrudados e componentes forjados.
- ligas fundidas: designadas à fabricação de componentes fundidos.

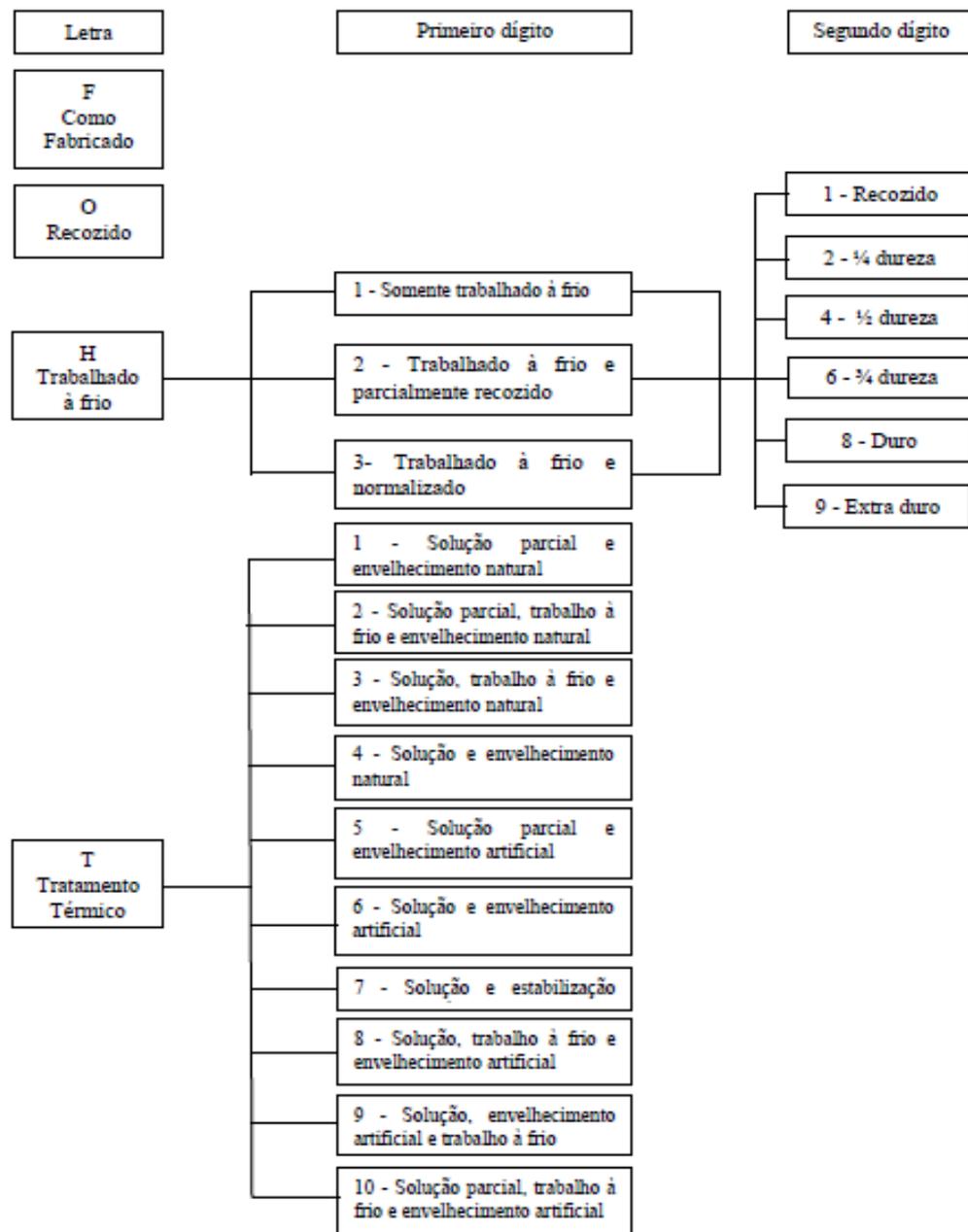
Existem dois grupos de Al que sofrem tratamentos diferentes que visam melhorar a microestrutura e/ou controlar algumas características metalúrgicas, tais como propriedades mecânicas e tamanho de grãos, são elas:

- as ligas não tratáveis termicamente (séries 1XXX, 3XXX, 4XXX, 5XXX e 8XXX), cujas propriedades mecânicas são obtidas através de diferentes graus de encruamento, por deformação a frio, definindo os tratamentos com a letra “H” e deve ser sempre seguida de dois ou mais dígitos;
- as ligas tratáveis termicamente (séries 2XXX, 6XXX e 7XXX), em que as propriedades mecânicas são obtidas por meio de diferentes tratamentos térmicos, definindo os tratamentos com a letra “T” e deve ser seguida por um ou mais dígitos que indicam a sequência dos processos realizados (tratamentos térmicos ou deformações plásticas).

As ligas não tratáveis termicamente podem ser submetidas a tratamentos térmicos como de estabilização e recozimento plenos ou parciais. (ABAL, 2007).

A designação do tratamento sucede o número que determina a composição da liga, também é composta por uma letra que indica o tratamento básico seguida de números que indicam as condições desse tratamento. Na Figura 1 estão representados os tratamentos térmicos e mecânicos que são aplicados às ligas de Al.

Figura 1 - Representação dos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados às ligas de alumínio



Fonte: Assis (2017)

As ligas de Al do presente estudo são classificadas por ASTM Handbook (1990a) do seguinte modo:

**3XXX** - Contém como elemento básico de liga o Mn. A liga 3003 é a liga mais representativa desta série, pois a adição de Cu aumenta um pouco o limite de resistência e, juntamente com a adição de Fe, possibilita a obtenção de uma estrutura granular mais fina do que o Al puro.

**5XXX** - As ligas industriais desta série raramente contêm mais do que 5% de Mg, pois além deste limite a estabilidade destas ligas decresce, particularmente sob influência da temperatura. Possuem como propriedades de destaque: excelente soldabilidade, alta resistência à corrosão, mesmo nas regiões soldadas e boa conformabilidade a frio.

As características das ligas podem ser consultadas através do ASTM Handbook (1990a). Na Tabela 3 resumem-se algumas características e aplicações das ligas de interesse no presente estudo.

Tabela 3 - Ligas de alumínio importantes (ASTM)

Ligas	Características	Aplicações
<b>3003</b> <b>3105</b>	Ligas de AlMn, com boa resistência à corrosão, boa conformabilidade e moderada resistência mecânica. São ligas de uso geral	Carrocerias de ônibus e furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, reboques, vagões, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, calhas, forros, construção civil, fachadas
<b>5005</b> <b>5052</b> <b>5056</b>	Ligas de AlMg são dúcteis no estado recozido, mas endurecem rapidamente sob trabalho a frio, alta resistência à corrosão em ambientes marítimos. Em geral, a resistência mecânica aumenta com os teores crescentes de Mg	Carrocerias de ônibus e furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, estruturas solicitadas, reboques, vagões ferroviários, elementos estruturais, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, calhas, forros, construção civil, fachadas, embarcações

Fonte: adaptado de ABAL (2007)

#### 2.1.4 Corrosão em alumínio

A corrosão é a deterioração do material pela ação química ou eletroquímica do meio, que produz alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba

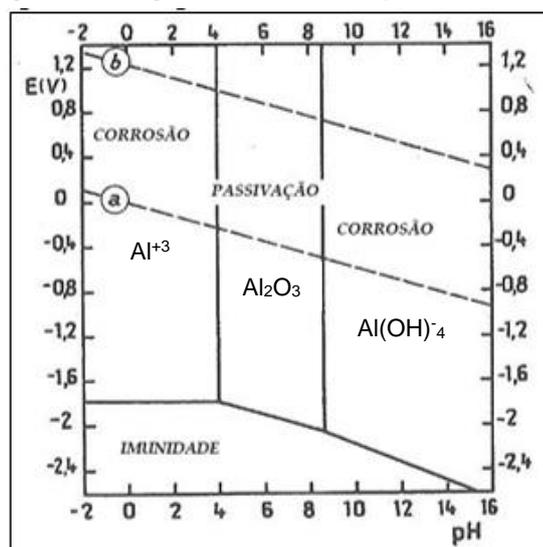
perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e estética (PANOSSIAN, 1993).

O potencial de redução do Al é de -1,67 V, o que equivale a dizer que é um metal bastante eletronegativo, portanto, apresenta grande tendência para se oxidar. No entanto, o óxido que se forma (alumina:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é não poroso (ao contrário do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )) e protege o Al da corrosão (PANOSSIAN, 1993).

A camada passiva formada no Al é aderente à superfície do metal e, em condições adequadas de exposição, esta camada pode se autorregenerar em caso de danos por abrasão, por exemplo. Geralmente, os problemas de corrosão no Al e suas ligas ocorrem em condições no qual esta autorregeneração da camada passiva não ocorre devido ao ambiente de exposição, ocasionando problemas de corrosão localizada. Atmosferas ou soluções contendo íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) são exemplos de meios nos quais o Al desenvolve corrosão por pites (FERRARI, 2011).

Na Figura 2 mostra-se o diagrama de Pourbaix em que se apresentam as regiões onde ocorrem a passividade, a imunidade e a corrosão do Al puro. Observa-se que a região de passividade do Al em meios aquosos ocorre em um intervalo de pH que varia entre 4 e 8,5. Essa região corresponde à estabilidade do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que protege o metal contra corrosão. Já, em regiões onde o pH está abaixo de 4 ou acima de 8,5, a camada de óxido perde o caráter protetor, devido à alta solubilidade do óxido em meios ácidos ou básicos, expondo o metal base e induzindo à oxidação (SANTOS, 2011).

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio



Fonte: Adaptado de Ferrari (2011)

As espécies sólidas são o Al e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a camada passiva) e as espécies iônicas são o Al<sup>3+</sup> em pH ácido e o AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> em pH alcalino. A camada passiva é caracterizada por ser anfótera, sendo desestabilizada em pHs ácidos ou básicos. A corrosão eletroquímica do Al em meio aquoso ocorre conforme Equação 1 (FERRARI, 2011).



O equilíbrio da Equação 1 na Figura 2 está representado pela linha horizontal que se estende até o pH=4, estando independente do pH. Para valores de pH superiores a 4, o que se apresenta é um equilíbrio eletroquímico entre o Al metálico, a água, compostos sólidos (a camada passiva, por exemplo) e iônicos, incluindo o H<sup>+</sup> ou o OH<sup>-</sup>, estando dependente do pH. No diagrama de Pourbaix, este equilíbrio é representado pela linha inclinada, e pode resultar tanto na formação da camada passiva, como na corrosão eletroquímica do metal.

Para solução aquosa, as principais espécies que podem sofrer redução são os íons H<sup>+</sup> e O<sub>2</sub>. Conforme representado na Equação 2 em meio neutro ou alcalino e nas Equações 3 e 4 em meio ácido (FERRARI, 2011).



As duas linhas verticais da Figura 2, separam o domínio de passivação da corrosão em meio ácido e em meio básico. Estes equilíbrios são independentes do potencial. Portanto, em solução aquosa, o Al pode sofrer corrosão tanto química como eletroquimicamente (FERRARI, 2011).

O Al sofre corrosão localizada, especialmente corrosão por pites, que consiste em um sítio de corrosão ativo que possui uma região anódica e outra catódica em contato elétrico contínuo, na presença de um eletrólito (SANTOS, 2011).

#### 2.1.4.1 Corrosão atmosférica

O Al é um metal bastante reativo e apresenta uma grande afinidade pelo  $O_2$ . Apesar disto, é um metal muito resistente à grande maioria dos meios naturais, principalmente na atmosfera, devido ao caráter protetor do  $Al_2O_3$  que se forma sobre a sua superfície.

O dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), os íons  $Cl^-$  e o material particulado são os mais agressivos ao Al, entre os contaminantes atmosféricos. Das condições climáticas, a frequência das chuvas é o parâmetro de maior importância para o Al.

Se o Al ficar exposto em ambientes com concentrações de  $SO_2$  muito elevadas, a acidificação poderá ser significativa e o pH do eletrólito poderá atingir valores inferiores a 4, o que definirá a dissolução da camada protetora, levando o Al a apresentar taxas de corrosão muito altas.

Importante salientar que tanto nas atmosferas contaminadas somente com  $SO_2$ , como nas atmosferas com contaminação concomitante de  $SO_2$  e material particulado, as chuvas, desde que não ácidas, terão um efeito benéfico significativo, pois elas promoverão a lavagem da superfície do metal.

Nas atmosferas contaminadas com cloreto de sódio ( $NaCl$ ), como as marinhas, o Al também apresentará acréscimo da taxa de corrosão, devido ao enriquecimento com  $NaCl$  do eletrólito presente na superfície. Também em atmosferas marinhas, as chuvas possuem efeito benéfico, pois promovem a lavagem da superfície.

Os tipos mais comuns de corrosão do Al na atmosfera são: corrosão por pites, corrosão em frestas, corrosão galvânica, corrosão intergranular incluindo esfoliação e corrosão filiforme (PANOSSIAN, 1993).

#### 2.1.4.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites ocorre normalmente quando objetos de Al expostos à corrosão em atmosferas naturais. Alguns fatores são determinantes para esse tipo de corrosão:

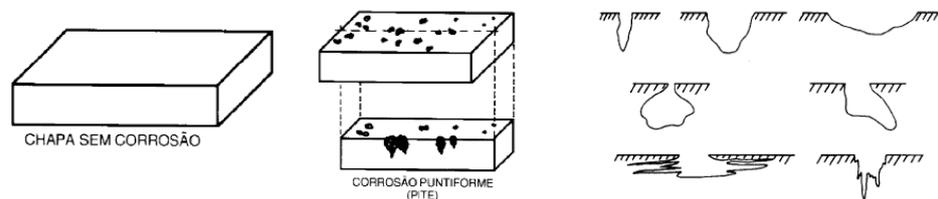
- contaminação concomitante da atmosfera com  $SO_2$  e material particulado;
- contaminação da atmosfera com  $NaCl$ ;

- presença em algumas ligas, com determinados tratamentos, de partículas de segunda fase e ou precipitados catódicos ou anódicos em relação à matriz. A corrosão por pites, neste caso, ocorre devido ao ataque da matriz nas vizinhanças das partículas ou das partículas anódicas (PANOSSIAN, 1993).

A corrosão por pites normalmente ocorre em materiais metálicos passivos que estejam expostos a íons  $\text{Cl}^-$ . Após o início da corrosão, os pites apresentam taxas de penetração decrescentes com o tempo de exposição, que podem atingir valores baixos, devido ao preenchimento dos pites com produtos de corrosão pouco solúveis (LIBERTO; MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2012).

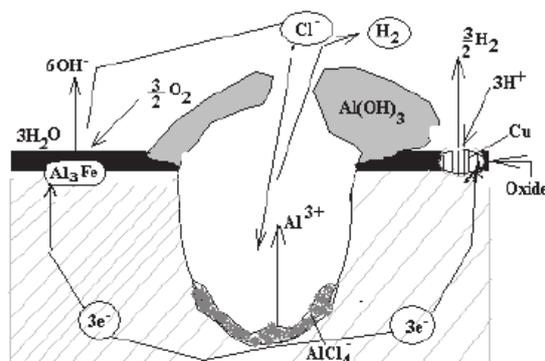
Normalmente, a ocorrência de pites é maior em componentes de Al expostos em condições abrigadas das chuvas, mas sujeitos à ação de neblina, orvalho e de contaminantes da atmosfera (PANOSSIAN, 1993). É possível observar as diversas formas de pites na Figura 3 e na Figura 4 é mostrado o mecanismo de corrosão por pites em Al, os íons  $\text{Cl}^-$  penetram em algum defeito do filme de óxido do Al e, por ser extremamente reativo, reage com o substrato de Al, formando compostos (MUTOMBO; TOIT, 2011).

Figura 3 - Representação da corrosão por pites



Fonte: Gentil (2003)

Figura 4 - Mecanismo de corrosão pites do alumínio



Fonte: Mutombo; Toit (2011)

Codaro (2006) enfatiza que, além da composição das ligas, alterações ocorridas em seu processo de fabricação, tal como alteração na velocidade de resfriamento durante o tratamento térmico, também influenciam a suscetibilidade das ligas de Al às diferentes formas de corrosão. Citam-se as ligas 2024-T3 e 7050-T6, que quando a velocidade de resfriamento é elevada aumenta a sua suscetibilidade à corrosão por pites, enquanto que sob velocidades de resfriamento muito baixas, a forma de corrosão predominante é a intergranular.

A resistência à formação de pites no Al de alta pureza duplamente refinado (1099, por exemplo) é muito superior que as das ligas comerciais. No Al comercialmente puro (1XXX), a resistência à formação de pites aumenta com o grau de pureza e é maior quando os teores de Fe e Cu são mais baixos. O grupo das ligas Al-Mg (série 5XXX) é o que apresenta a menor possibilidade de formação e penetração de pites. As ligas Al-Mn (série 3XXX) mostram comportamento comparável aos da série 5XXX quando apresentam teor de Cu muito baixo (inferior a 0,04 %), porém quando o teor de Cu atinge 0,15 %, a formação de pites é mais acentuada, especialmente em água do mar. Nas ligas Al-Mg-Si (6XXX), ocorrem ao mesmo tempo a formação de pites e corrosão intergranular. Na forma de chapas, as ligas Al-Cu (2XXX) e Al-Zn-Mg (7XXX) são revestidas por *cladding* como forma de proteção contra a formação de pites (HATCH, 1990).

#### 2.1.4.3 Corrosão em frestas

Se um eletrólito está presente numa fresta formada entre duas superfícies de Al, ou entre uma superfície de Al e um material não metálico, ocorre corrosão localizada nestes locais. Na abertura da fresta, tanto submersa quanto exposta ao ar, há maior quantidade de O<sub>2</sub>. Isso cria uma célula local: água com O<sub>2</sub> em contraste com água sem O<sub>2</sub>, e os potenciais de corrosão são tais que ocorre corrosão localizada na região empobrecida em O<sub>2</sub> (ânodo) imediatamente adjacente à região rica em O<sub>2</sub> (cátodo) próxima à abertura da fresta. Isso pode ser denominado uma célula de concentração ou uma célula de areação diferencial. Uma vez iniciado o ataque corrosivo que leva à formação da fresta, a área do ânodo se torna ácida, enquanto a área do cátodo se torna alcalina. Essas mudanças favorecem ainda mais a ação da célula local (PANOSSIAN, 1993).

#### 2.1.4.4 Corrosão galvânica

Ocorre quando dois metais diferentes estão em presença de um eletrólito (água ou umidade, por exemplo). A diferença de potencial entre ambos, em função de um meio corrosivo ou de uma solução condutora, produzirá um fluxo de elétrons entre eles. O material menos nobre é polarizado anodicamente, seu potencial de corrosão aumenta e passa a corroer com maior velocidade. A força impulsora para a circulação da corrente e, conseqüentemente da corrosão, é a diferença de potencial entre os dois metais (PANOSSIAN, 1993).

#### 2.1.4.5 Corrosão intergranular

As ligas das séries Al-Mg e Al-Mg-Zn são as mais suscetíveis à corrosão intergranular, devido à precipitação de compostos intermetálicos.

A corrosão intergranular é caracterizada pelo ataque localizado, preferencialmente, ao longo dos limites dos grãos. O mecanismo de corrosão é eletroquímico e é dependente da formação de células localizadas nas fronteiras de grão, conforme é possível observar na Figura 5.

Figura 5 - Representação da corrosão intergranular



Fonte: Gentil (2003)

As ligas das séries 2XXX, 5XXX, 6XXX, e 7XXX são mais propensas à corrosão intergranular, o que ocorre em algumas composições e tratamentos específicos. Recomenda-se:

- as ligas MgSi (séries 6XXX), utilizadas para estruturas, devem ter uma espessura de 1,5 a 2 mm para extrusões e de 3 a 5 mm para chapa (dependendo da gravidade do ambiente);
- as ligas à base de AlCu (Mg) (exemplo: 2024) devem ser protegidas;

- as ligas de AlZnMg de média resistência (exemplo: 7017, 7020) devem ser revestidas ou, em ambientes severos, devem ser metal-pulverizadas;
- em ligas de Al-Mg (série 5XXX), que contêm mais de 3-4% de Mg, o magnésio tende a precipitar principalmente nos limites dos grãos;
- estes podem tornar-se suscetíveis à corrosão se associados às taxas de endurecimento por deformação (AFSA, 2011).

#### 2.1.4.6 Corrosão por esfoliação

A corrosão por esfoliação é um tipo de corrosão que se processa de forma paralela à superfície. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados. Quando é iniciado o processo corrosivo na superfície de ligas de Al, com essas características, o ataque pode atingir as inclusões ou segregações alongadas e a corrosão ocorrerá através de planos paralelos à superfície metálica e, mais frequentemente, em frestas (AFSA, 2011).

O produto de corrosão é volumoso ocasionando a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem a ação corrosiva e, como consequência, ocorre a desintegração do material em forma de placas paralelas à superfície.

Esse tipo de corrosão é mais comum em ligas de Al das séries 2XXX (Al, Cu, Mg), 5XXX (Al, Mg) e 7XXX (Al, Zn, Cu, Mg) (AFSA, 2011).

#### 2.1.4.7 Corrosão filiforme

A corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções, conforme ilustrado na Figura 6. Acontece sobre superfícies metálicas revestidas por películas orgânicas expostas a alta umidade. A corrosão filiforme normalmente se inicia em bordas e se propaga seguindo o princípio da aeração diferencial (RAMANATHAN, 1988; AFSA, 2011).

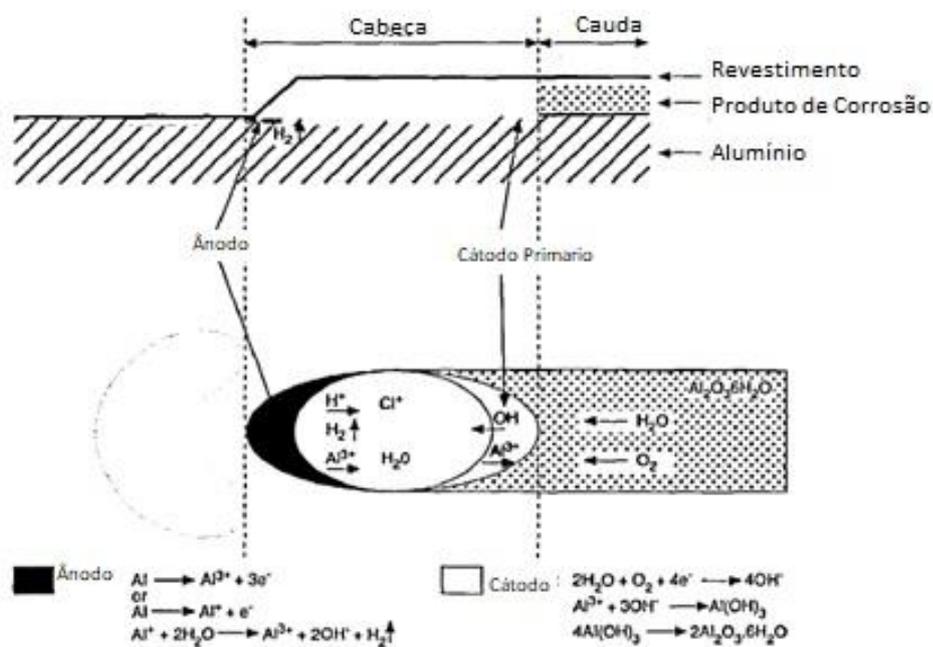
Figura 6 - Corrosão filiforme



Fonte: a autora

Na Figura 7 está representado o mecanismo da corrosão filiforme, no qual um filamento típico é dividido em duas áreas principais: cabeça (ânodo), extremidade frontal que contém uma solução de sais corrosivos, provocando reações eletroquímicas; e cauda (cátodo), parte traseira, composta de produtos de corrosão. Por haver formação de um óxido poroso na cauda, há a continuidade da penetração de espécies agressivas do meio em direção à cabeça, e o processo de corrosão prossegue incidindo (STEELE, 1994).

Figura 7 - Mecanismo da corrosão filiforme



Fonte: adaptado de Steele (1994)

Diversos sistemas de revestimentos usados em Al são suscetíveis à corrosão filiforme, são eles: epóxi, poliuretano, alquídico, fenóxi e vinílico. O aumento de corrosão filiforme é estimulado pela presença de íons  $\text{Cl}^-$ , brometo ( $\text{Br}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

Na indústria aeronáutica, os aviões normalmente são pintados com proteção contra a corrosão, pois as aeronaves que transitam em regiões mais quentes e salinas acabam sofrendo corrosão filiforme. As ligas afetadas são as das séries 2XXX e 7XXX, mesmo revestidas com tintas muito resistentes à base de poliuretano. A corrosão filiforme aumenta com o acréscimo da concentração de  $\text{Cl}^-$  sobre o metal.

Também é possível ocorrer essa forma de corrosão em Al utilizado para latas e embalagens, por isso a folha de Al é revestida com materiais poliméricos para formar uma barreira de umidade e/ou vapor. A base das latas para bebidas é Al com pequenas quantidades de outros metais: 1% de Mg, 1% de Mn, 0,4% de Fe, 0,2% de Si e 0,15% de Cu (DAVIS, 1993; LARSON, 1993; HOSFORD; DUNCAN, 1994).

### **2.1.5 Seleção da liga**

A resistência à corrosão e a forma como ela se manifesta envolve tanto o ambiente quanto o metal. As variáveis associadas à liga que afetam a corrosão são a composição química e o processo de fabricação. Por outro lado, estes fatores determinam a microestrutura, a qual determina se ocorre ou não a corrosão localizada e o tipo de ataque. O projeto de uma estrutura de Al também apresenta grande influência no seu comportamento em relação à corrosão. Outros fatores importantes no mesmo sentido são o projeto de juntas, existência de soldas e a presença de outros metais.

A escolha das ligas mais apropriada, muitas vezes, é feita por meio de suas propriedades mecânicas. No entanto, a liga que apresenta resistência mais adequada pode não apresentar um desempenho satisfatório sob o ponto de vista de corrosão. Para obter bons resultados com o Al, é necessário conhecer as condições ao qual ele ficará exposto (AFSA, 2011).

As ligas das séries 3XXX e 5XXX possuem algumas características peculiares. As ligas forjadas das séries 3XXX (Al, Mn e Al, Mn, Mg) possuem uma resistência elevada à corrosão. O Mn está presente na forma de solução sólida, mas também em

partículas submicroscópicas de precipitado e em partículas maiores de fases  $Al_6(Mn,Fe)$  ou  $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$ , as quais têm potenciais similares aos da solução sólida.

A resistência à corrosão das ligas fundidas 3XXX é fortemente influenciada pelo teor de Cu, o que pode ser tão elevado quanto 5% em algumas composições, e níveis de impurezas. Modificações de certas ligas têm limites mais restritivos sobre as impurezas, que beneficiam a resistência à corrosão e propriedades mecânicas.

As ligas forjadas da série 5XXX (Al-Mg, Mn, Al-Mg, cromo (Cr) e Al-Mg, Mn e Cr) e ligas de fundição da série 5XXX (Al-Mg) possuem elevada resistência à corrosão, o que explica a sua utilização numa ampla variedade de produtos de construção e de transformação de produtos químicos e de manipulação de equipamento para alimentos, bem como em aplicações que envolvem a exposição à água do mar.

É importante salientar que o Mg em concentrações acima de 4% tem influência no comportamento a longo prazo da corrosão. A razão é que nestas quantidades o Mg apresenta a tendência da fase  $\beta$  AlMg precipitar nos contornos dos grãos (AFSA, 2011).

Krawiec *et al.* (2012), estudaram a influência da deformação plástica na corrosão microestrutural da liga 5052, em solução de NaCl. Nesta liga, partículas intermetálicas de  $Al_3Fe$  e  $Al_2Cu$  estão presentes, ambas catódicas em relação à matriz. Eles constataram que o par galvânico formado entre o intermetálico  $Al_3Fe$  (nobre) e a matriz adjacente aumenta a iniciação e propagação de pites. Além desta forma de corrosão, os autores também identificaram outra forma de corrosão que classificaram como “ataque estrutural”, que ocorre sob potenciais elevados, nos defeitos existentes na rede cristalina da matriz Al, tais como vacâncias e discordâncias. Neste estudo também foram estabelecidos fatores relacionando o potencial de pites a as reações catódicas com a deformação plástica do material, demonstrando que tensões mecânicas interferem no comportamento à corrosão.

Lyndon *et al.* (2013) investigaram a relevância do comportamento eletroquímico da fase  $\beta$  intermetálica ( $Mg_2Al_3$ ), em solução diluída de NaCl, em função do pH. Este estudo é importante para a corrosão de ligas da série 5XXX, as quais apresentam uma grande quantidade deste intermetálico. Eles verificaram que o potencial de corrosão do intermetálico era menos nobre que o da liga 5083 na faixa de pH de 2 a 10, sendo altamente ativo em baixos pHs. Em valores de pH acima de 4, as taxas de corrosão tornam-se gradativamente menores, atingindo valores extremamente baixos em pH 10. Quando comparado com o comportamento eletroquímico da liga 5083, os autores

constatarem uma grande variação do potencial de corrosão em função do pH, indicando que as partículas de  $Mg_2Al_3$  presentes na liga atuam como ânodos e se dissolvem seletivamente e rapidamente, especialmente em valores de pH extremamente baixos. Esta dissolução, quando localizada nos contornos de grão pode conduzir à severa corrosão intergranular nesta liga.

Priyotomo e Astawa (2014) fizeram um estudo comparativo do comportamento à corrosão ao Al puro e da liga com Mg, em soluções neutras de NaCl com diferentes concentrações de cloreto. Eles constataram que o potencial de pites da liga 5052 era inferior ao observado para o Al puro e, por isso, mais suscetível a esta forma de corrosão. Enquanto a formação de pites no Al puro é causada pela penetração do íon  $Cl^-$  na camada de  $Al_2O_3$ , na liga 5052 ocorre um efeito sinérgico da ação do íon  $Cl^-$  com a corrosão galvânica entre a matriz de Al e as partículas dos constituintes contendo Fe.

O foco dos estudos em ligas de Al está direcionado para as ligas das séries 1XXX (Santos, 2011), 2XXX (Codaro, (2006); Guseva; Derose; Schmutz (2012); Whelan *et al* (2013)), 6XXX (Santos, 2011); Guseva; Derose; Schmutz (2012); Moreira (2012)) e 7XXX (Codaro, (2006); Alcântara de Mattos Júnior (2010)), que são utilizadas, principalmente, na indústria aeronáutica. Assim, há poucos estudos descritos na literatura referentes à corrosão nas ligas 3105 e 5052, pertencentes às séries 3XXX e 5XXX. No que se refere à liga 3105, as quais encontram ampla aplicação junto ao setor automotivo, os estudos são ainda mais escassos.

## 2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS UTILIZADOS EM ALUMÍNIO

Os tratamentos superficiais do Al têm como finalidade inibir o processo de deterioração dos metais através de reações químicas e eletroquímicas, num meio corrosivo, onde o metal é transformado e perde suas propriedades. O tratamento de superfície, que previne a corrosão, aumenta a durabilidade e a vida útil dos materiais. Existem diversos tratamentos de superfície e esses devem ser aplicados de acordo com as características físico-químicas de cada material (SANTOS, 2011).

Dentre os métodos utilizados para a proteção contra a corrosão, citam-se os revestimentos nos quais o princípio básico da proteção é impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger. Portanto, as ligas podem ser revestidas por diferentes processos, dentre os quais destacam-se a anodização, a eletrodeposição,

a cromatização, o tratamento nanocerâmico, a fosfatização e o sistema de pintura. Neste estudo, foram utilizados somente os tratamentos de nanocerâmico, cromatização e o sistema de pintura.

### **2.2.1 Nanocerâmicos**

Essa tecnologia de pré-tratamentos de superfície é ecológica, econômica, isenta de metais tóxicos e dos íons de fosfatos, baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica, do tipo óxido metálico, com metais como zircônio (Zr) e/ou Ti. O revestimento depositado assume característica nanocerâmica com espessura mínima e uniforme na faixa de 20-50  $\mu\text{m}$ , conferindo propriedades importantes para o recebimento da tinta, tais como: aderência, flexibilidade e resistência à corrosão (DRONIOU, 2005).

Os banhos usados são normalmente uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio, podendo conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão (SAJI; THOMAS, 2007).

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém num processo mais simples que o da fosfatização. Inicialmente tem-se o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso desta última lavagem não resulta em perda de revestimento. O processo não necessita da etapa de passivação e nem da ativação (comum para fosfato de zinco ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ )), usadas no processo de fosfatização (DRONIOU, 2006).

### **2.2.2 Cromatização**

A cromatização está entre os tratamentos de preparação da superfície mais efetivos para o Al e suas ligas. Neste processo, uma solução contendo íons cromo hexavalente ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) é colocada em contato com a superfície da liga de Al, sendo formada uma camada de oxi/hidróxido de cromo trivalente com propriedades anticorrosivas altamente favoráveis. Esta camada também contém cromo hexavalente, que favorece um mecanismo de autorregeneração (SANTOS, 2011).

Segundo Zhao; Frankel; McCreery (1998), o cromo hexavalente possui a habilidade de migrar e reparar a proteção contra a corrosão em regiões de defeitos da

liga de Al 2024. O mecanismo de atuação do filme de cromo hexavalente está relacionado com reações de oxirredução, que ocorrem nos sítios ativos de corrosão, onde o cromo hexavalente sofre redução para cromo trivalente formando óxidos insolúveis e dificultando a penetração de água, O<sub>2</sub> ou eletrólito.

Os revestimentos de cromo hexavalente têm sido produzidos sobre vários metais por tratamento químico ou eletroquímico com misturas de cromo hexavalente. Devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e de controle, além da grande eficiência na proteção contra a corrosão, o uso destes compostos foi bastante difundido (SANTOS, 2011).

Revestimentos com camada de conversão à base de cromo hexavalente oferecem alta resistência à corrosão em vários ambientes. Quanto maior a espessura da camada e a quantidade de cromo hexavalente, maior a resistência à corrosão. Todavia, os tratamentos que utilizam sais de cromo hexavalente, considerados substâncias cancerígenas, envolvem altos custos no tratamento de efluentes e têm sua utilização restrita pelas normas Europeias (TOMACHUK; FREIRE, 2002).

A aplicação destes materiais tem o caráter altamente tóxico e poluente dos rejeitos. Os compostos com cromo hexavalente podem ocasionar lesões graves nas áreas expostas do corpo humano, afetando principalmente a pele, ocasionando dermatites, e nas vias respiratórias, cuja exposição contínua pode causar problemas no septo nasal. Muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de encontrar alternativas para este processo (GENTIL, 1996).

### **2.2.3 Revestimentos orgânicos – tintas**

Os principais revestimentos não metálicos orgânicos vastamente utilizados são as tintas, as quais possuem fácil aplicação e reparação, relação custo-benefício atraente, empregadas com finalidade estética, de impermeabilização, protetora, entre outras. As tintas podem ser teoricamente definidas como sendo compostos poliméricos que possuem como finalidade a formação de um filme sólido, com o objetivo de proteger o substrato do meio ao qual está exposto (HOCH, 2005).

As tintas utilizadas têm o mesmo princípio, tratando-se de uma composição geralmente líquida e viscosa, constituída basicamente por pigmentos e um aglomerante líquido, que ao sofrer o processo de cura gera um filme aderente ao substrato. Esse

filme, além da proteção anticorrosiva, tem outras funções, como embelezamento, auxílio na segurança industrial, sinalização, impermeabilização e diminuição da rugosidade superficial (GENTIL, 2003; NUNES, 2012).

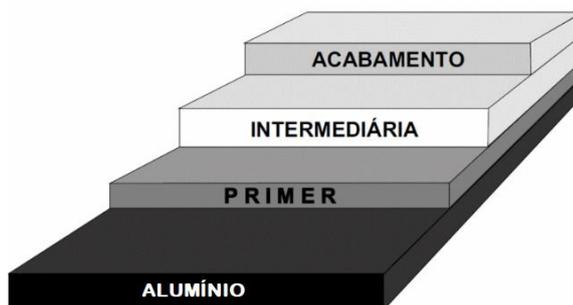
Sistema de pintura é considerado o conjunto de operações realizadas para a aplicação de um revestimento a base de tintas. Envolve desde o preparo, o condicionamento da superfície e a aplicação da tinta. Para a seleção do sistema de pintura, é necessário levar em consideração as características técnicas do produto a ser utilizado, bem como condições de trabalho e o ambiente de exposição do material a ser revestido (GENTIL, 2003).

Já o esquema de pintura é um conjunto de camadas combinado, de natureza e funções diferentes, mas complementares. Para constituir um revestimento protetor é comum a utilização de diversas demãos de tintas para se conseguir a proteção efetiva do metal. Estas tintas formam um sistema que apresenta características próprias, aproveitando a melhor propriedade de cada uma das tintas e fornecendo um desempenho verdadeiramente eficiente (FURTADO, 2010). Num esquema de pintura, as tintas podem ser consideradas em:

- tinta de fundo ou *primer*: aplicadas diretamente ao substrato, promovem aderência do esquema de pintura sobre superfícies;
- tintas intermediárias: aumentam a espessura do revestimento, com o objetivo de aumentar a proteção;
- tintas de acabamento: possuem o propósito de conferir a resistência química ao revestimento, pois são as que ficam em contato direto com o meio ambiente e atribuem a cor final da pintura.

Na Figura 8 está representado o esquema de pintura (WEG TINTAS 2009b).

Figura 8 - Representação de esquema de pintura



Fonte: adaptado Weg Tintas (2009b)

Para que as tintas possam ter alto desempenho, devem possuir pelo menos três propriedades importantes: aderência, impermeabilidade e flexibilidade. Existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica):

- barreira: qualquer tinta faz uma barreira e isola o metal do meio corrosivo, atuando como uma barreira para água,  $O_2$  e outros produtos químicos corrosivos especiais. Porém, as películas são parcialmente permeáveis e com o tempo o eletrólito alcança a base, e o processo de corrosão tem início. Neste tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura do revestimento e da resistência das tintas ao meio corrosivo;
- inibição (passivação anódica): pode ser obtida se as tintas de fundo contiverem determinados pigmentos inibidores que darão origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo a sua passagem para a forma iônica, isto é, que sofra corrosão;
- proteção catódica: o metal será protegido catodicamente se na tinta de fundo for incluída uma quantidade suficiente de um metal menos nobre, como o Zn (aproximadamente 90%, quantidade satisfatória para que o substrato contate as partículas de Zn) (Gentil, 2003).

Os diferentes pré-tratamentos e esquemas de pintura têm seu desempenho relacionado à agressividade do meio de exposição, bem como das características microestruturais do substrato metálico, o que torna importante a realização de estudos abordando estes aspectos, os quais são objeto da presente investigação.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais metálicos, bem como os métodos de avaliação para realização dos ensaios.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Ligas alumínio

Neste trabalho foram utilizados corpos de prova das ligas 3105 H16 e 5052 H34, ambas fornecidas pela CBA (Companhia Brasileira de Alumínio), cuja composição química está mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química das ligas (%)

Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Outros		Al (min)
										Cada	Total	
<b>3105</b>	0,2	0,6	0,01	0,8	0,8	0,20	0,05	0,40	0,10	-	0,15	Rest.
<b>5052</b>	0,08	0,29	0,06	0,04	2,4	0,20	-	0,01	0,01	-	0,01	Rest.

Fonte: adaptado de CBA (2017)

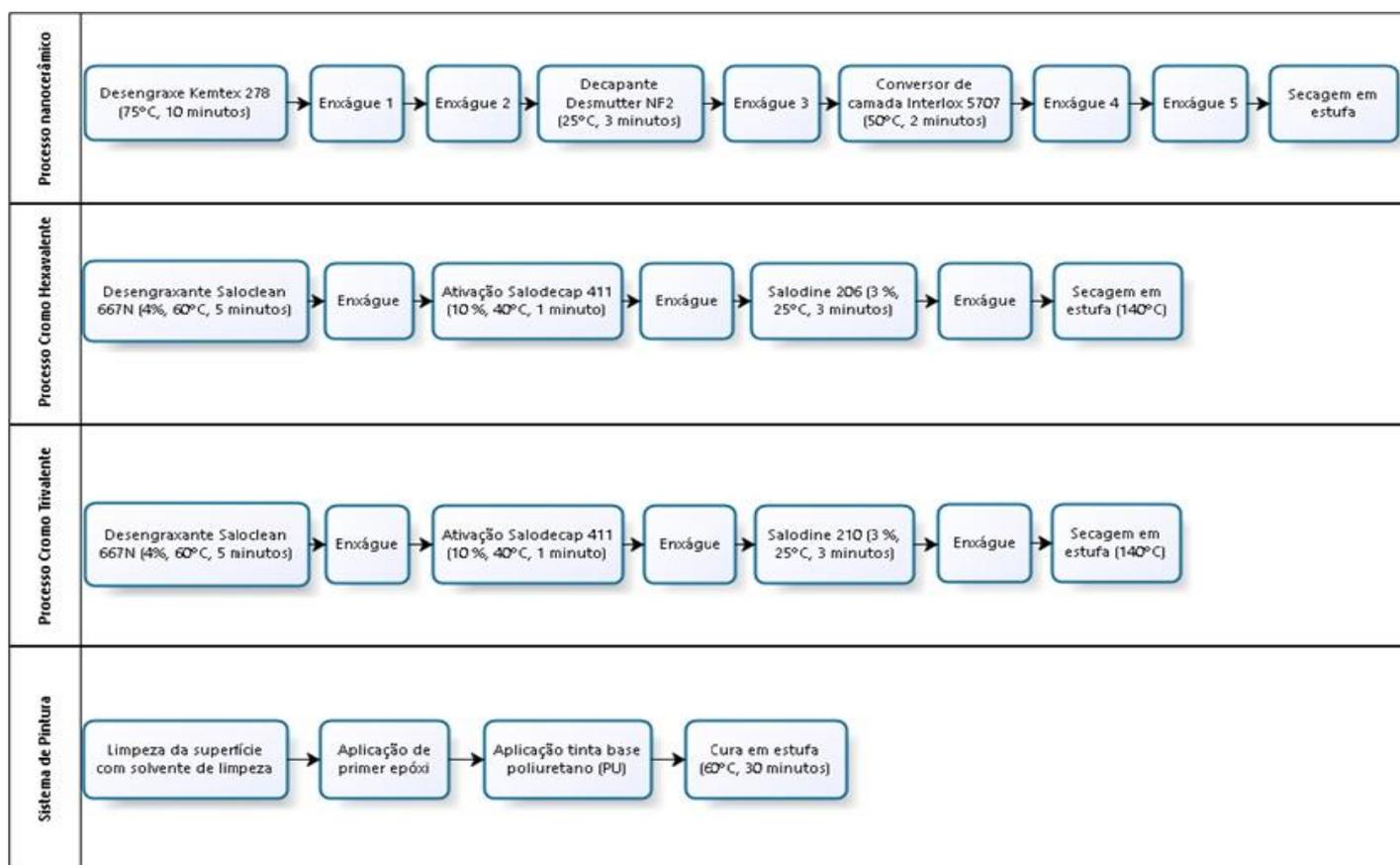
##### 3.1.2 Preparação dos corpos de prova

Corpos de prova destas ligas foram limpos com solvente de limpeza do fabricante Axalta e pano branco de algodão para os ensaios de névoa salina (neutra e acética) e de umidade. Para os ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram lixados com lixa granulometria de 400# (serie Tyler) e limpos com solvente de limpeza e pano branco de algodão.

Adicionalmente, os corpos de prova descritos acima, para os ensaios de imersão e de névoa salina, também foram considerados as ligas revestidas com os tratamentos superficiais de nanocerâmico, cromo hexavalente, cromo trivalente e com o sistema de pintura. Os fluxogramas destes sistemas estão ilustrados na Figura 9. As amostras

revestidas com o sistema de pintura ficaram com a espessura de camada após a cura de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ .

Figura 9 - Fluxogramas dos tratamentos superficiais



Fonte: a autora

### 3.1.3 Reagentes

Para os ensaios de imersão e eletroquímicos, foram utilizados os reagentes P.A. de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de sódio pH ajustado com ácido acético (NaCl e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) ambos do fabricante Cinética e o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) do fabricante Química Moderna.

## 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 3.2.1 Ensaios de exposição acelerada

#### 3.2.1.1 Névoa salina neutra (SSN)

A exposição à névoa salina seguiu as condições regidas pela norma ASTM B117:2016. Este ensaio acelerado permite uma simulação de ambiente marítimo, através da pulverização contínua da solução de cloreto de sódio (5% m/v), com temperatura de  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ , pressão entre  $6,86 \text{ N/cm}^2$  e  $16,67 \text{ N/cm}^2$ , umidade relativa média de 97% e pH variando na faixa de 6,5 a 7,2 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016).

Os corpos de prova, nas dimensões de 100 mm x 200 mm x 1,2 mm, foram expostos à SSN, em triplicata e avaliadas a cada 24 h de exposição. Para realização deste ensaio, utilizou-se a câmara de névoa salina da marca Equilam, modelo SS1000E/2015, da empresa Marcopolo SA. É mostrada na Figura 10 a disposição dos corpos de prova dentro da câmara.

Figura 10 - Disposição dos corpos de prova no ensaio SSN



Fonte: a autora

#### 3.2.1.2 Névoa salina acética (SSA)

Para o ensaio de névoa salina acética, foram utilizados corpos de prova nas dimensões já descritas para o ensaio de SSN e seguiu as condições regidas pelas normas ASTM G85-11 e NBR 14905:2007. Este ensaio acelerado permite uma

simulação de ambiente marítimo acético, através da pulverização contínua da solução de cloreto de sódio (5 % m/v), com temperatura de  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ , pressão entre  $6,86 \text{ N/cm}^2$  e  $16,67 \text{ N/cm}^2$ , umidade relativa média de 97 % e pH variando na faixa de 3,1 a 3,3 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007).

Para realização deste ensaio, utilizou-se a câmara de névoa salina da marca Equilam, modelo SS600E/2013, da empresa Marcopolo SA. Os corpos de prova nas dimensões já descritas no item 3.2.1, ficaram expostos e foram avaliados da mesma forma que foi o ensaio de SSN.

Para os corpos de prova sem revestimento e com revestimento de nanocerâmico, cromo hexavalente, cromo trivalente, foram estipulados 100 h de ensaio. Para os corpos de prova com Sistema de Pintura, foi estipulado 1000 h de ensaios de exposição acelerados de corrosão e foi realizada a incisão na forma de "X" para avaliação da migração subcutânea.

#### 3.2.1.3 Câmara úmida

Para a realização do ensaio de resistência à condensação de umidade, seguiu-se a norma ASTM D 2247:2015, a qual prescreve o método de ensaio e avaliação da exposição à atmosfera úmida saturada e isenta de poluentes para materiais metálicos. A temperatura interna da câmara foi mantida em  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa em 100% (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015).

Na realização deste ensaio, utilizou-se a câmara de umidade da marca Equilam série SS 600 UM, da empresa Marcopolo. Os corpos de prova nas dimensões já descritas no item 3.2.1, ficaram expostos e foram avaliados da mesma forma que foi o ensaio de SSN.

#### 3.2.2 Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão foram realizados com a finalidade de verificar as alterações ocorridas na superfície dos corpos de prova, imersos na solução, e monitorar o potencial de circuito aberto das ligas em diferentes meios.

Estes ensaios foram conduzidos em soluções neutra, ácida e alcalina (descritas na Tabela 5), em temperatura ambiente ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e sob aeração natural. Os corpos de prova com dimensões 100 mm x 30 mm x 1,2 mm, com bordas protegidas com parafina, ficaram parcialmente submersos nesses meios agressivos, mantendo uma área exposta de aproximadamente 1800 mm<sup>2</sup> para 200 mL de solução.

Tabela 5 - Soluções utilizadas no ensaio de imersão na concentração 0,1 M

Solução	pH
NaCl	6,5 $\pm$ 0,5 (Neutro)
NaCl + CH <sub>3</sub> COOH	2,5 $\pm$ 0,3 (Ácido)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,0 $\pm$ 0,2 (Neutro)
NaOH	10,2 $\pm$ 0,2 (Alcalino)

Fonte: a autora

A medida de potencial foi realizada com um multímetro da marca Fluke modelo 115 True RMS e eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl), conforme mostra a Figura 11. As condições da sala foram controladas em  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Os corpos de prova foram avaliados visualmente a cada período de 24 h. O ensaio foi realizado em duplicata e na empresa Marcopolo SA.

Figura 11 - Representação da medição de potencial



Fonte: a autora

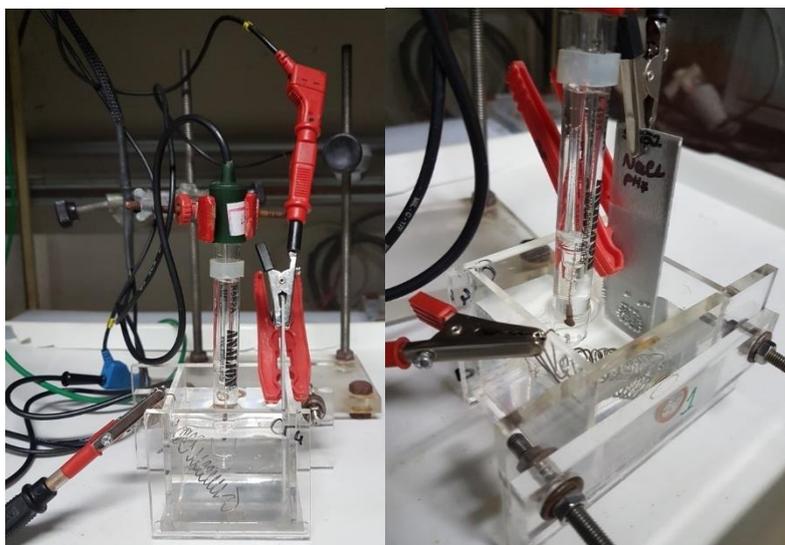
### 3.2.3 Ensaio eletroquímicos

#### 3.2.3.1 Polarização potenciodinâmica

Foi realizado o ensaio de polarização potenciodinâmica somente para os corpos de prova sem revestimento, empregando um potenciostato Autolab PGSAT 302, operado pelo *software* Nova 1.11, com uma célula eletroquímica de três eletrodos, com capacidade para 100 mL de solução (descritas na Tabela 5), do LACOR da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina. Os corpos de prova (eletrodo de trabalho), com dimensões 100 mm x 30 mm x 1,2 mm, tiveram a área de ensaio de 10 mm x 10 mm delimitada com parafina.

O potencial de circuito aberto (OCP) de cada corpo de prova foi medido 300 s após a imersão no eletrólito. Os potenciais foram aplicados a uma taxa de 0,002 V/s, desde -0,5 V a +1,0 V em relação ao OCP, medindo-se a corrente resultante no sistema em resposta a cada potencial aplicado. Na Figura 12 está representado o sistema montado para o levantamento das curvas de polarização.

Figura 12 - Sistema montado para medição de curvas de polarização

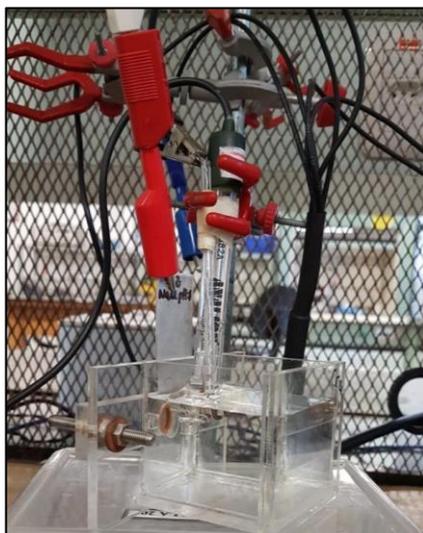


Fonte: a autora

### 3.2.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas com os corpos de prova, sistema e soluções já descritos no item 3.2.2. Os dados de EIE foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium modelo B65606 do LCOR-P da Universidade de Caxias do Sul (UCS), controlado pelo software Ivium Soft. Os parâmetros empregados foram uma faixa de frequência de 100000 Hz a 0,1 Hz, uma amplitude de perturbação senoidal de 0,01 V em torno do OCP, medido após 300 s da imersão no eletrólito. Esta análise foi realizada em duplicata. Na Figura 13 está representado o sistema montado para o ensaio de EIE.

Figura 13 - Representação da célula eletroquímica



Fonte: a autora

### 3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia dos revestimentos foi avaliada, na Universidade de Caxias do Sul (UCS), com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Foi empregado um microscópio Tescan Mira3 para identificação da morfologia superficial.

Para análise de MEV, foi utilizado 15 kV de energia e para a microanálise por dispersão de energia por raios X (EDS), foi utilizado 20 kV de energia.

Foram avaliadas as microestruturas das ligas 3105 e 5052 sem tratamento e após os ensaios de névoa salina (neutra e acética).

Na Figura 14 está representado o equipamento utilizado e a disposição dos corpos de prova para a análise.

Figura 14 - Microscópio e disposição dos corpos de prova para a análise de MEV



Fonte: a autora

### 3.2.5 Intemperismo natural

Os corpos de prova das ligas 3105 e 5052 sem revestimentos (nas dimensões de 100 mm x 200 mm x 1,2 mm e em triplicata) foram expostos ao intemperismo natural em duas localidades: na cidade de Caxias do Sul-RS (Brasil) (latitude 29°10.0836'S e longitude 51°10.7664'O), no período de outubro/2017 a março/2018, seguindo a norma NBR 6209/07; e na cidade de Hialeah-FL (Estados Unidos) (latitude 25°51.906'N e longitude 80°19.47'O), no período de outubro/2017 a março/2018, conforme a norma ASTM G7:13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007).

Os corpos de prova foram avaliados mensalmente. Para a avaliação, foram lavados com água, sabão neutro e esponja/pano e após foram analisados visualmente.

Os dados meteorológicos coletados no período de exposição na cidade de Caxias do Sul, fornecidos pela estação meteorológica desta localidade, encontram-se na Tabela 6.

Na Tabela 7 encontram-se os dados meteorológicos do período de exposição da cidade de Hialeah, fornecidos pela estação meteorológica desta localidade.

Tabela 6 - Dados climáticos do intemperismo natural da cidade de Caxias do Sul – RS

Mês/Ano	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Precipitação (mm)
	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	
<b>Out/2017</b>	22,7	13,4	17,7	-	-	75,6	184
<b>Nov/2017</b>	24,2	13,1	18,2	-	-	76,1	162
<b>Dez/2017</b>	27,6	17,0	21,7	-	-	70,4	102
<b>Jan/2018</b>	25,6	17,5	20,3	-	-	77,0	147
<b>Fev/2018</b>	27,1	16,7	21,4	-	-	73,5	85
<b>Mar/2018</b>	25,8	16,5	20,3	-	-	77,5	124

Fonte: a autora

Tabela 7 - Dados climáticos do intemperismo natural da cidade de Hialeah-FL

Mês/Ano	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Precipitação (mm)
	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	
<b>Out/2017</b>	33,4	22,5	27,0	99	62	90	107
<b>Nov/2017</b>	33,4	9,6	25,4	99	43	88	192
<b>Dez/2017</b>	27,7	14,0	20,7	98	49	76	200
<b>Jan/2018</b>	24,4	14,5	19,5	94	53	75	298
<b>Fev/2018</b>	28,6	19,0	23,5	95	57	78	298
<b>Mar/2018</b>	27,5	13,0	20,3	96	42	71	323

Fonte: a autora

Na Figura 15, a imagem do local de exposição dos corpos de prova da cidade de Caxias do Sul.

Figura 15 - Intemperismo natural Caxias do Sul-RS



Fonte: a autora

Na Figura 16, a imagem do local de exposição dos corpos de prova da cidade de Hialeah.

Figura 16 - Intemperismo natural Hialeah-FL



Fonte: a autora

A combinação de temperatura e umidade influencia nos processos de corrosão de metais na atmosfera, favorecendo a corrosão se forem valores elevados. Baseado neste conceito, Brooks apud Morcillo *et al.* (1998) apresentaram um índice sobre o potencial corrosivo a partir de dados meteorológicos denominado de índice de deterioração de Brooks (Id). O valor numérico do Id é obtido a partir da pressão de saturação do vapor de água à temperatura e umidade relativa médias da região, conforme a Equação 5 (MORCILLO *et al.*, 1998).

$$Id = \frac{(UR-65)}{100} .P \quad (5)$$

onde (Id) é o índice de deterioração média anual de Brooks; (UR) é a umidade relativa média anual (em porcentagem); e (P) é a pressão de saturação do vapor de água na atmosfera (em mbar), correspondente à temperatura média anual; este valor pode ser obtido experimentalmente ou por meio de tabelas padrão (PERRY; CHILTON, 1980).

A classificação do índice de deterioração de Brooks está descrito na Tabela 8.

Tabela 8 - Índice de deterioração de Brooks

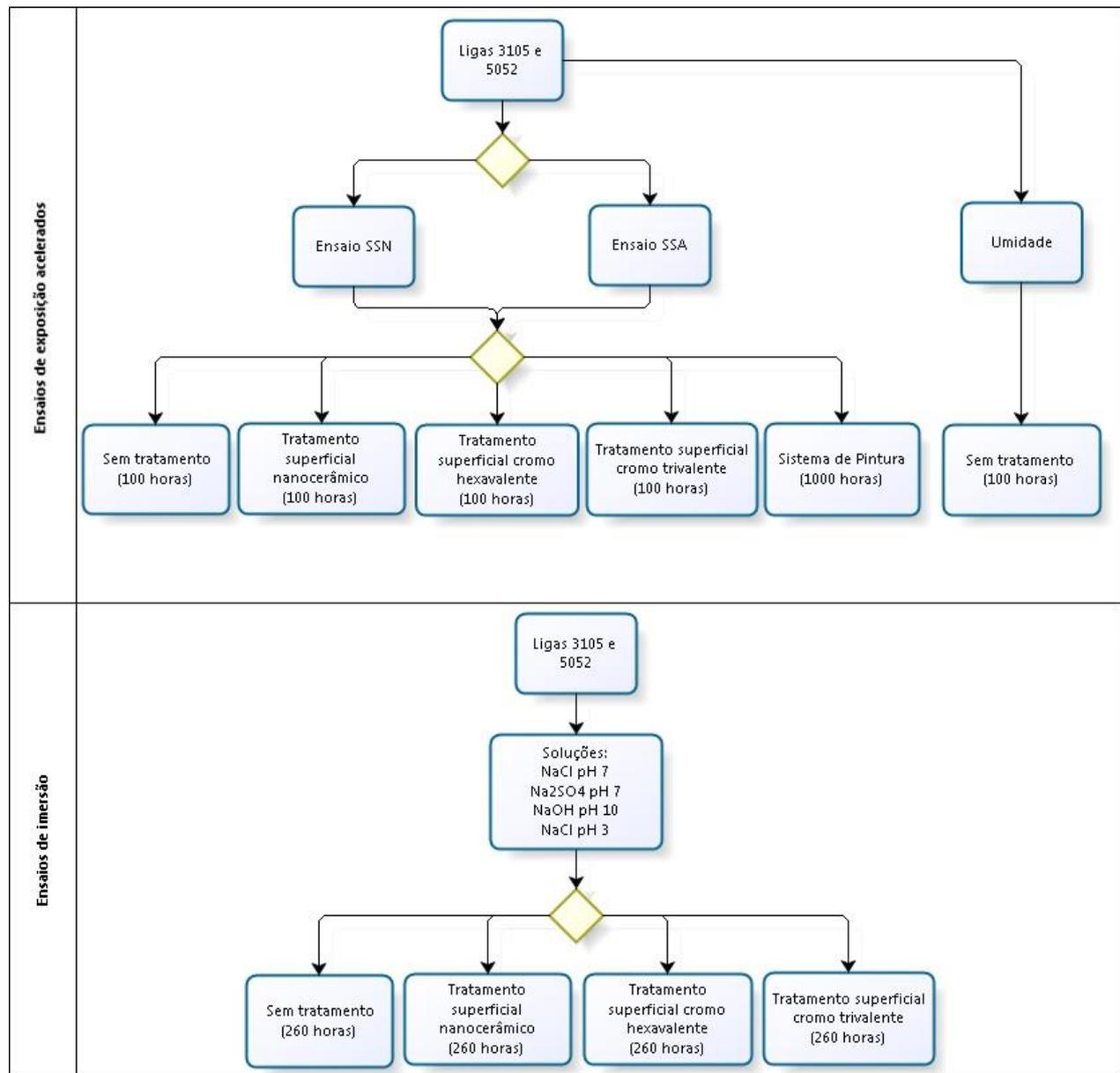
<b>Id</b>	<b>Grau de deterioração</b>	<b>Id</b>	<b>Agressividade</b>
Id < 1	Muito baixo	0 - 1	Não agressivo
1 < Id < 5	Baixo	1 - 2	Muito pouco agressivo
	Moderado	2 - 4	Pouco agressivo
Id > 5	Alto	4 - 5	Agressivo
		5 - 10	Muito agressivo

Fonte: Morcillo *et al.* (1998)

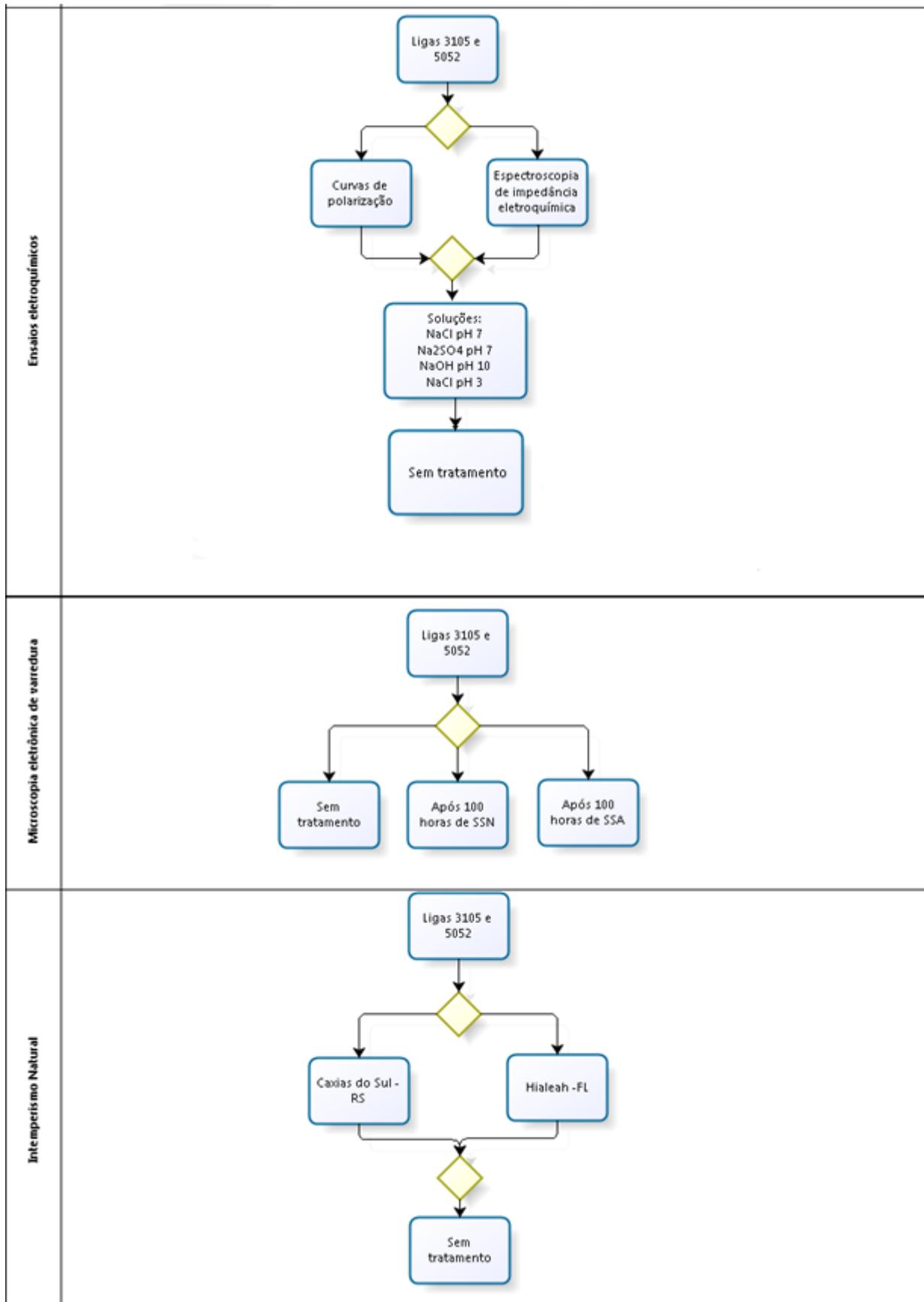
### 3.2.6 Diagrama de experimentos

O diagrama apresentado na Figura 17 resume os ensaios realizados, corpos de prova e os meios utilizados.

Figura 17 - Diagrama de ensaios, meios utilizados e corpos de prova ensaiadas



continuação Figura 17



Fonte: a autora

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões dos ensaios que foram descritos na metodologia.

### 4.1 ENSAIO DE NEVOA SALINA NEUTRA E ACÉTICA

#### 4.1.1 Ligas sem revestimento

Com base nos resultados de ensaio de névoa salina descritos na Tabela 9, é possível avaliar diferença entre os ensaios SSN (pH 7) e SSA (pH 3,1 a 3,3), ocorreu degradação devido aos diferentes pHs dos meios em que o Al ficou exposto. Nota-se claramente a maior agressividade do pH ácido.

Tabela 9 - Resultados de exposição SSN e SSA do alumínio

Tempo Exposição (h)	Liga 3105		Liga 5052	
	SSN	SSA	SSN	SSA
<b>8</b>	Leves manchas escuras	Início de corrosão branca	Sem alteração	Início de leve corrosão branca
<b>24</b>	Início de leve corrosão branca (pontos localizados)	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação de corrosão branca e início de pontos localizados de corrosão por pites
<b>48</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites. Manchas escuras	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>72</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites. Intensificação das manchas escuras.	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>100</b>	Corrosão por pites nas bordas isoladas (corrosão por frestas)	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites. Intensificação das manchas escuras.	Moderada Corrosão por pites nas bordas isoladas (corrosão por frestas)	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Em todos os corpos de provas expostos a SSA foi observada a ocorrência de pites distribuídos pela superfície. A corrosão por pites normalmente ocorre em materiais metálicos passivos que estejam expostos a íons  $\text{Cl}^-$ , como no caso do sistema investigado. A intensificação do processo corrosivo ocorreu devido à acidez do meio, que impossibilita a formação de produtos de corrosão insolúveis, capazes de atenuar a corrosão (LIBERTO; MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2012).

Nos corpos de provas expostos a SSN, a ocorrência de pites concentrou-se na região de interface com o isolamento de borda, conforme mostrado na Figura 18. É possível que nestes locais tenha havido maior retenção do eletrólito após sua condensação sobre o corpo de prova, originando o processo de corrosão por frestas. Como o eletrólito empregado é menos agressivo que o da SSA, o ataque foi menos intenso.

Figura 18 - Corpo de prova exposto à SSN com corrosão por pites e frestas no isolamento das bordas



Fonte: a autora

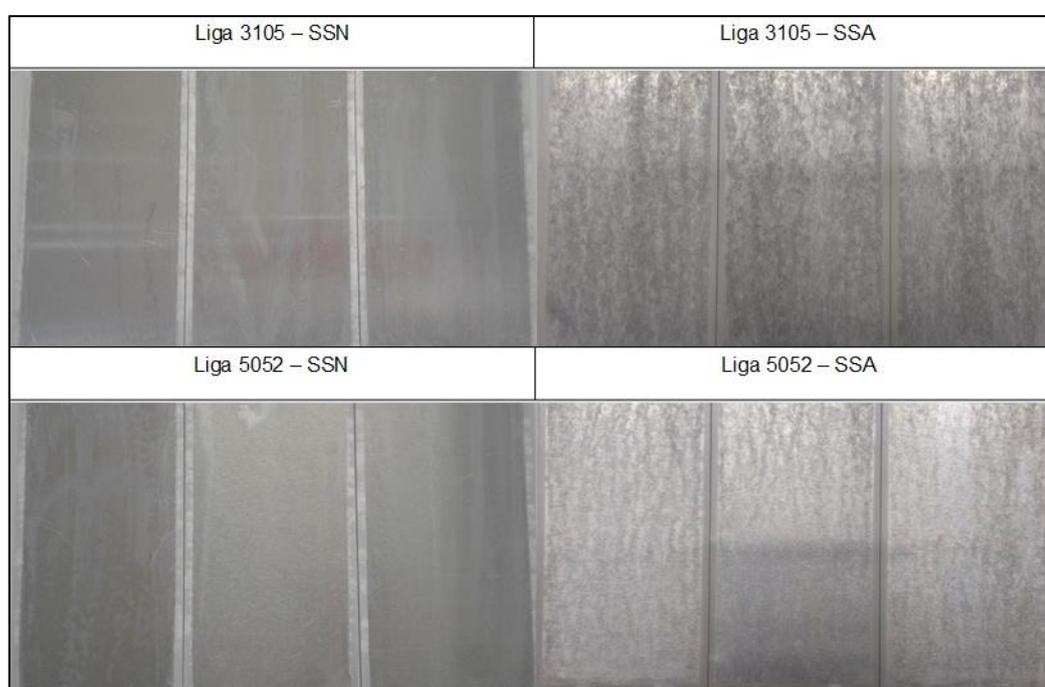
Pela análise visual, a liga 3105 apresentou maior intensidade de corrosão por pites (em termos de densidade e profundidade de pites) que a liga 5052, em ambos os meios. Conforme Hatch (1990), as ligas Al-Mg (série 5XXX) apresentam menor possibilidade de formação e penetração de pites. As ligas Al-Mn (série 3XXX) mostram comportamento comparável aos da série 5XXX quando apresentam teor de Cu muito baixo (inferior a 0,04 %) como no caso das ligas em estudo.

Constatou-se ainda a ocorrência de corrosão por frestas, entre o isolamento da borda e o metal. Quando um eletrólito está presente numa fresta formada entre a

superfície da liga e um material não metálico, ocorre corrosão localizada nestes locais devido à existência de célula de aeração diferencial. Nestes locais, os potenciais de corrosão são tais que ocorre corrosão localizada na região empobrecida em  $O_2$  (ânodo) imediatamente adjacente à região rica em  $O_2$  (cátodo), próxima à abertura da fresta (PANOSSIAN, 1993).

Na Figura 19 é mostrada a imagem dos corpos de provas expostos nos ensaios de Névoa Salina.

Figura 19 - Corpos de provas expostos à SSA e SSN após 100 h de exposição



Fonte: a autora

#### 4.1.2 Ligas com revestimento nanocerâmico

Com base nos resultados de ensaio de névoa salina descritos na Tabela 10 é possível avaliar diferenças entre os ensaios SSN (pH 7) e SSA (pH 3,1 a 3,3) para o Al revestido com nanocerâmico. Nota-se claramente a maior agressividade do pH ácido.

Tabela 10 - Resultados de exposição à SSN e SSA das ligas de alumínio com revestimento nanocerâmico

Tempo Exposição (h)	Liga 3105 + Revestimento nanocerâmico		Liga 5052 + Revestimento nanocerâmico	
	SSN	SSA	SSN	SSA
<b>8</b>	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
<b>24</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Início de corrosão branca localizada	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Início de corrosão branca localizada
<b>48</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>72</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites.	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites e aparecimento de pontos escuros
<b>100</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

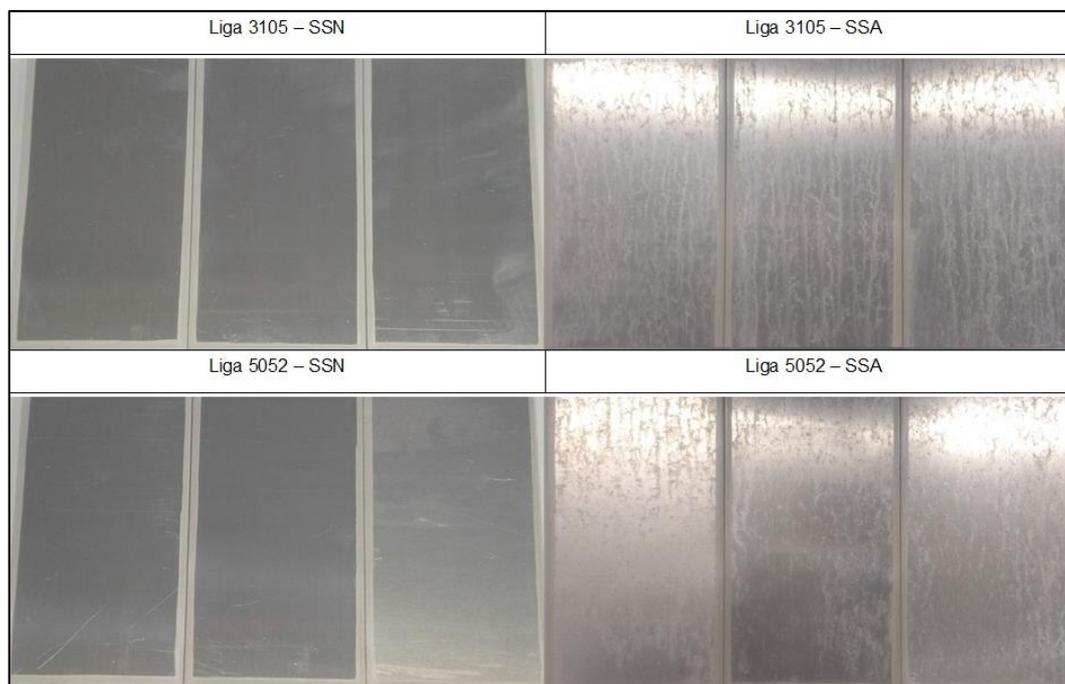
Em todos os corpos de prova expostos a SSA foi observada a ocorrência de pites distribuídos pela superfície.

Nos corpos de prova expostos a SSN, a ocorrência de pites concentrou-se na região de interface com o isolamento de borda, conforme mostrado na Figura 18. É possível que nestes locais tenha havido maior retenção do eletrólito após sua condensação sobre o corpo de prova, acentuando o processo corrosivo naqueles locais. Como o eletrólito empregado é menos agressivo que o da SSA, o ataque foi menos intenso.

De acordo com o Diagrama de Pourbaix, em solução ácida (pH abaixo 4) a espécie termodinamicamente mais estável é o íon  $Al^{+3}$ , o fator preponderante foi o pH do meio.

Na Figura 20 apresentam-se as imagens dos corpos de prova de Al com revestimento nanocerâmico que foram expostas aos ensaios de Névoa Salina.

Figura 20 - Corpos de prova com revestimento nanocerâmico expostos à SSA e SSN após 100 h de exposição



Fonte: a autora

#### 4.1.3 Ligas com revestimento cromo hexavalente

Conforme resultado da Tabela 11, a liga 5052 com revestimento de cromo hexavalente não apresentou alteração ao longo dos ensaios. Segundo Santos (2011), o tratamento de conversão com formação de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) é o pré-tratamento mais difundido e que apresenta excelentes propriedades anticorrosivas, pois apresenta cromatos em sua composição, que são excelentes inibidores ativos de corrosão.

Tabela 11 - Resultados de exposição à SSN e SSA do alumínio com revestimento de cromo hexavalente

Tempo Exposição (h)	Liga 3105 + Revestimento de cromo hexavalente		Liga 5052 + Revestimento de cromo hexavalente	
	SSN	SSA	SSN	SSA
8	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
24	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Início de mancha localizada.	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

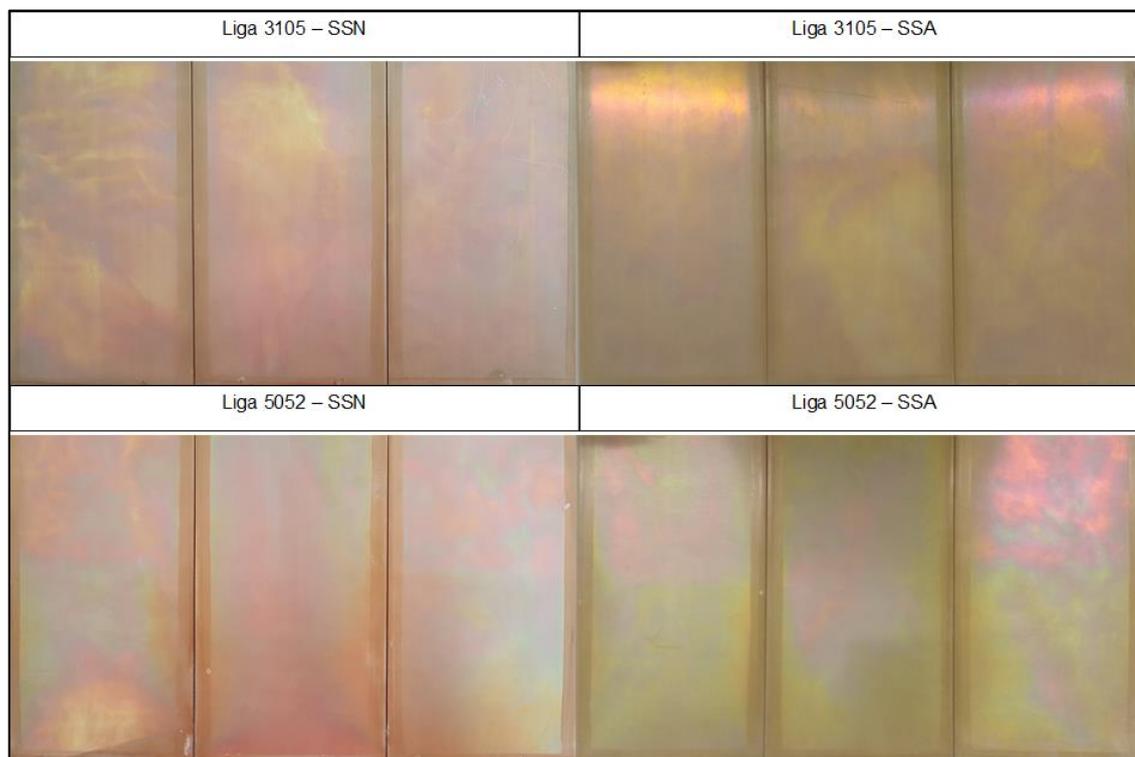
## continuação Tabela 11

<b>48</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Início de corrosão branca na mancha localizada.	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>72</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>100</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites. Início de pontos escuros localizados.	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 21 é possível observar as imagens dos corpos de prova com revestimento de cromo hexavalente que foram expostas aos ensaios de Névoa Salina.

Figura 21 - Corpos de prova de alumínio com revestimento de cromo hexavalente expostas à SSA e SSN após 100 h de exposição



Fonte: a autora

#### 4.1.4 Ligas com revestimento cromo trivalente

Na Tabela 12 são apresentadas as alterações observadas na superfície dos corpos de prova com tratamento de cromo trivalente durante a exposição em SSN e SSA. Ambas as ligas apresentaram início de corrosão já nas primeiras horas de ensaio, progredindo ao longo do mesmo. Novamente, nota-se claramente a agressividade do pH ácido, que provocou corrosão em menor tempo e em maior intensidade que a observada em pH neutro.

O revestimento de cromo trivalente não impediu o surgimento da corrosão na forma de pites em ambas as ligas. Segundo Rosa (2009), estes banhos têm sais de cromo trivalente, ácido nítrico (ou sulfúrico) e peróxido de hidrogênio e não possuem cromo hexavalente em seu processo, isso justifica a resistência à corrosão inferior às obtidas por banhos de cromo hexavalente.

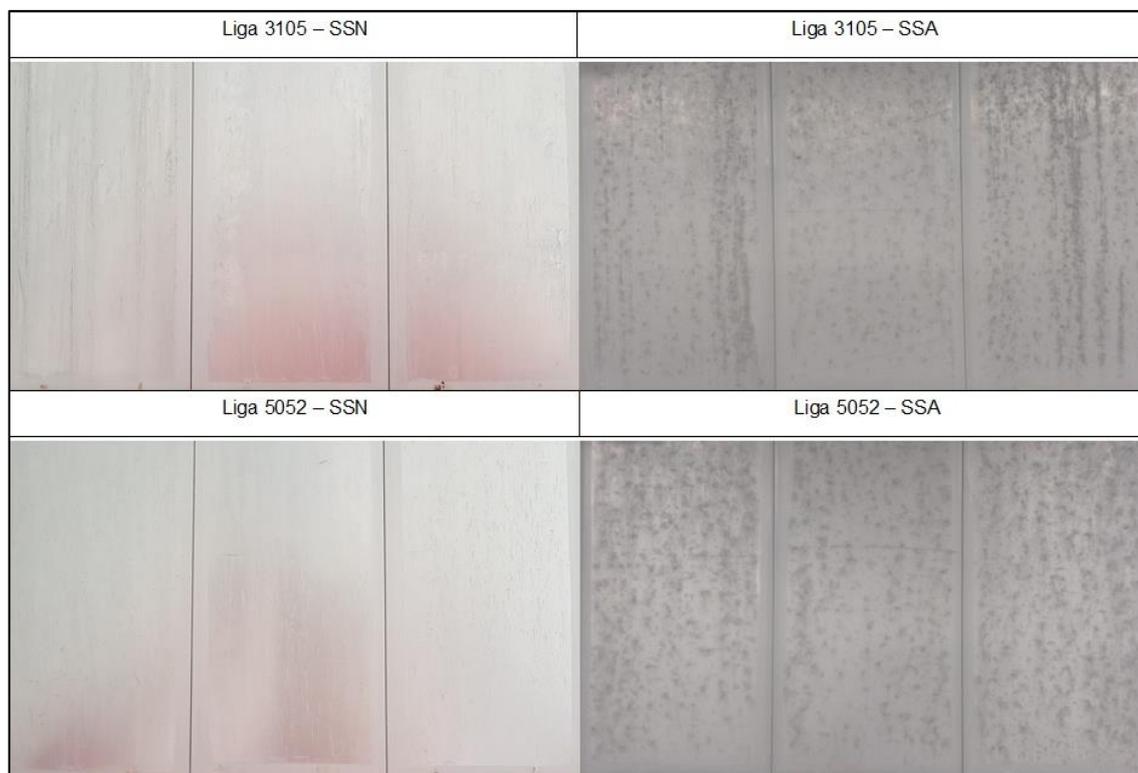
Tabela 12 - Resultados de exposição à SSN e SSA do alumínio com revestimento de cromo trivalente

Tempo Exposição (h)	Liga 3105 + Revestimento cromo trivalente		Liga 5052 + Revestimento cromo trivalente	
	SSN	SSA	SSN	SSA
<b>8</b>	Sem alteração	Início de corrosão branca e pontos escuros	Sem alteração	Início de corrosão branca e pontos escuros localizados
<b>24</b>	Início de pontos escuros e corrosão por pites em pontos localizados	Intensificação da corrosão branca, pontos escuros e início de corrosão por pites	Início de pontos escuros localizados	Intensificação da corrosão branca, pontos escuros e início de corrosão por pites
<b>48</b>	Intensificação dos pontos escuros e pites	Intensificação da corrosão branca e corrosão por pites	Início de corrosão por pites em pontos localizados	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>72</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Intensificação da corrosão
<b>100</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 22 é possível observar a imagem dos corpos de prova de Al com revestimento de cromo trivalente que foram expostos aos ensaios de Névoa Salina.

Figura 22 - Corpos de prova de alumínio com revestimento de cromo trivalente expostas à SSA e SSN após 100 h de exposição



Fonte: a autora

#### 4.1.5 Ligas com sistema de pintura

Na Tabela 13 estão descritos os resultados dos corpos de prova com revestimento de pintura expostas a 1000 h em névoa salina neutra e acética. Com este período de exposição, não houve alteração nos corpos de prova expostos ao SSN.

Tabela 13 - Resultados de exposição à SSN e SSA

Tempo Exposição (h)	Liga 3105 + Sistema de Pintura		Liga 5052 + Sistema de Pintura	
	SSN	SSA	SSN	SSA
8	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
24	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

continuação Tabela 13

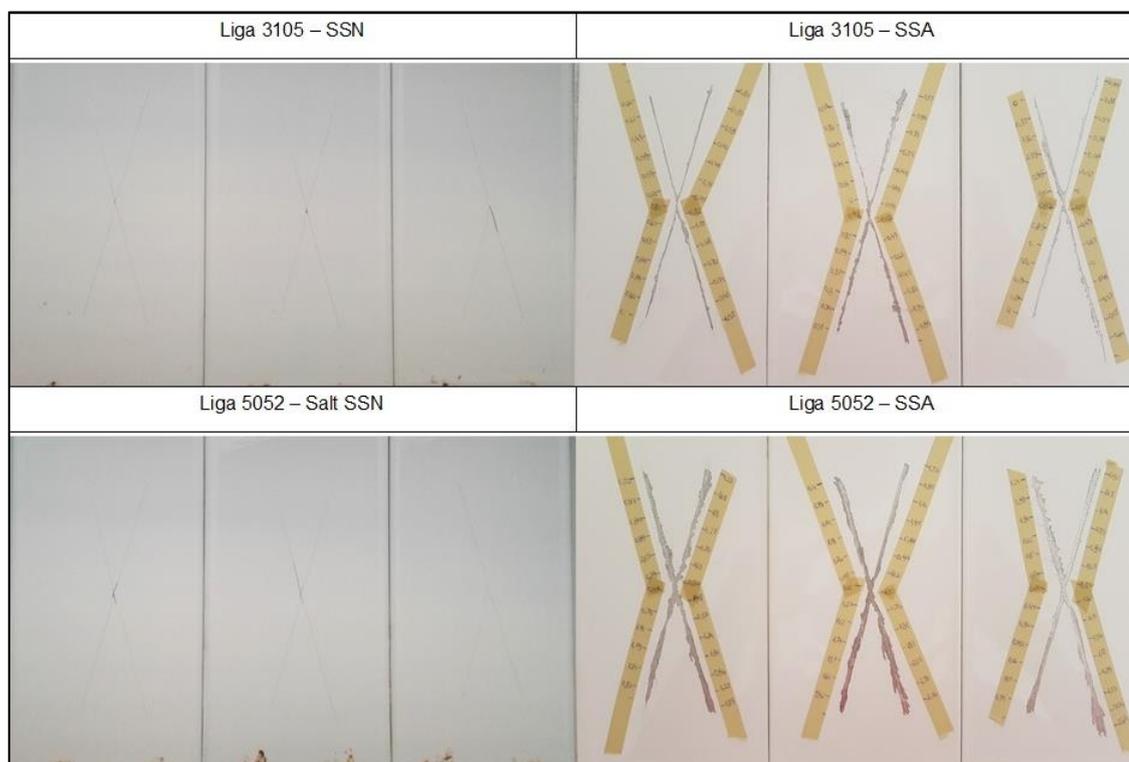
<b>48</b>	Sem alteração	Início de infiltração no "X"	Sem alteração	Início de infiltração e empolamento 6F no "X"
<b>72</b>	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>96</b>	Sem alteração	Intensificação da infiltração	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>245</b>	Sem alteração	Início de corrosão filiforme no "X"	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>293</b>	Sem alteração	Início de empolamento 8F no "X"	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>365</b>	Sem alteração	Intensificação da corrosão filiforme	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>527</b>	Sem alteração	Intensificação do empolamento 6F	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>580</b>	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração	Início de corrosão filiforme no "X"
<b>628</b>	Sem alteração	Intensificação da corrosão filiforme	Sem alteração	Intensificação do empolamento 8F
<b>796</b>	Sem alteração	Intensificação do empolamento 4F	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>868</b>	Sem alteração	Intensificação da corrosão filiforme e de empolamento 4F	Sem alteração	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>1000</b>	Sem alteração	Infiltração no "X" 0,63mm	Sem alteração	Intensificação da corrosão filiforme. Infiltração no "X" 1,31mm

Fonte: a autora

Os corpos de prova da liga 3105 expostos ao meio ácido apresentaram início de corrosão filiforme a partir da incisão em 245 h de exposição, enquanto que para a liga 5052 isto foi observado somente após 580 h de exposição. Comparando as ligas, a liga 5052 apresentou corrosão filiforme e empolamento posteriormente ao ocorrido com a liga 3105, contudo a liga 5052 apresentou maior migração subcutânea, obtendo-se um

valor médio de 1,31 mm, aproximadamente o dobro do valor obtido para a liga 3105 (0,63 mm). Na Figura 23 é possível observar os corpos de prova após exposição.

Figura 23 - Corpos de prova de alumínio com sistema de pintura expostos à SSA e SSN após 1000 h de exposição



Fonte: a autora

Segundo Davis (1993), a corrosão filiforme aumenta com o acréscimo da concentração de íons cloreto sobre o metal, processo intensificado pela acidez do meio, conforme identificado por exposição à SSA, o que torna este ensaio particularmente indicado para o estudo do desempenho de revestimentos orgânicos em diferentes ligas de Al. Neste estudo, ficou constatado que o desempenho de um sistema de pintura pode apresentar resultados diferenciados dependendo da liga de Al que foi utilizada como substrato. O revestimento sobre a liga 3105 apresentou menor resistência à corrosão que a liga 5052, embora, em meio neutro, o sistema de pintura tenha sido satisfatório para ambos os substratos. Isto demonstra que, além da forte influência do pH do meio, a composição e o estado metalúrgico do substrato deve ser considerado no desempenho de um revestimento.

Ambas as ligas em estudo exibiram corrosão filiforme. A propagação de sucessivos filamentos seguiu um padrão aleatório, ou seja, não há evidência de

direcionamento seguindo as linhas de laminação. Este fato impossibilita a medida do comprimento dos filamentos e também já foi constatado em estudos com outras ligas de Al (MCMURRAY *et al.*, 2010).

Scamans *et al.* (2000 e 2006) estudaram as ligas da série 3XXX (3005 e 3105) e da série 5XXX (5005 e 5754) e constataram que estas últimas, ricas em Mg, geralmente não exibem suscetibilidade à corrosão filiforme. A suscetibilidade das ligas de Al laminado exibe uma forte correlação com o conteúdo de Mg. Quanto maior o conteúdo de Mn, como constatado para a liga 3105 (0,8%) em relação à liga 5052 (0,04%), maior é a susceptibilidade à corrosão filiforme, o que deve estar relacionado à maior precipitação de dispersóides ricos em Mn na camada superficial deformada (decorrente do atrito e pressão da laminação) em relação ao interior não deformado.

A liga 5052, devido ao teor de Mg ser inferior a 3,5%, não possibilita a formação de precipitados do tipo  $Al_3Mg_2$  (HACH, 1990). Contudo teores de Mg superiores a 2% e de Si superiores a 0,05%, como na liga em estudo, promovem a formação de  $Mg_5Al_8$  e  $Mg_2Si$ , respectivamente, que são catódicos à matriz Al, possibilitando a formação de pares galvânicos que favorecem a corrosão localizada (MONDOLFO, 1976). Segundo Reboul e Baroux (2011), elementos mais ativos que o Al, como o Mg, se incorporam no filme de óxido ocasionando defeitos que, embora não interfiram no processo corrosivo, podem causar problemas de adesão de revestimentos. Outros intermetálicos como o  $Fe_3Al$ , reportados por Krawiek (2012), também atuam como sítios que favorecem as reações catódicas, assim como as partículas de  $Al_2Cu$ , que também podem estar presentes. Esta, liga por conter Cr e Mn em sua composição, pode formar dispersóides do tipo  $Al_{18}Cr_2Mg_3$  e  $Al_6Mn$ , para os quais não há informações na literatura sobre sua influência nos processos corrosivos. Segundo Mondolfo (1976), Mn e Cr, ambos presentes nesta liga, atenuam os efeitos da corrosão do Fe, enquanto o Zn tem pouco ou nenhum efeito na corrosão. Além de diferenças na composição, fatores microestruturais podem interferir no processo corrosivo.

O teor de Mn presente na liga 3105 faz com que o mesmo esteja presente em solução sólida, ou seja, não é esperada a presença de intermetálicos do tipo  $Al_6Mn$ . O teor de Fe nesta liga (0,6%) é muito superior ao encontrado na liga 5052 (0,29%), o que pode propiciar uma maior formação de precipitados do tipo  $FeAl_3$ , os quais possuem potencial mais nobre que a matriz Al, ou seja, são catódicos à matriz. Isto pode induzir a uma maior presença de sítios preferenciais para as reações catódicas, favorecendo

processos corrosivos localizados, o que justificaria a maior tendência à corrosão filiforme desta liga do que a liga 5052, conforme observado neste estudo. Além de possuir em sua composição Fe, Mn e Mg, esta liga apresenta teores de Si, Zn e Ti superiores aos da liga 5052. Estes últimos elementos podem atuar de modo a reduzir a cinética do processo corrosivo, impedindo o alastramento dos filamentos de corrosão, dificultando a migração subcutânea, conforme verificado nos resultados. Além disso, outros fatores como heterogeneidades superficiais, diferenças microestruturais como vacâncias, discordâncias, natureza, quantidade e distribuição de precipitados, entre outros, podem ter contribuído para o comportamento à corrosão observado.

#### 4.2 ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA

Os resultados dos ensaios de exposição à câmara úmida, realizados nos corpos de prova sem revestimentos foram expostos por 100 h, está descrito na Tabela 14. Ambas as ligas apresentaram aparecimento da corrosão na forma de manchas escuras logo após 24 h de exposição em ambiente com 100% de umidade relativa e temperatura de  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ . A liga 3105 apresentou intensificação do processo corrosivo após 48 h de ensaio.

Tabela 14 - Resultados de exposição à câmara úmida

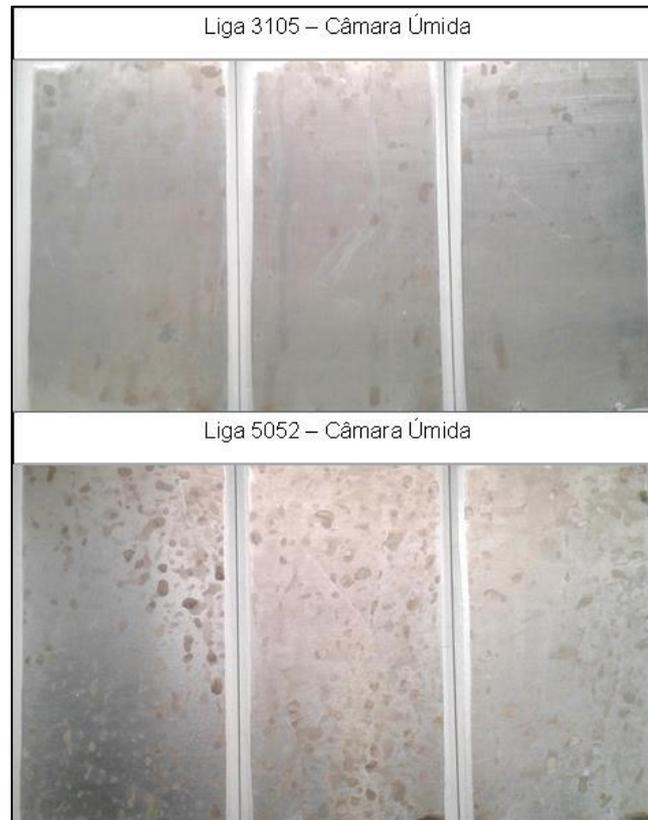
<b>Tempo Exposição (h)</b>	<b>Liga 3105</b>	<b>Liga 5052</b>
<b>8</b>	Sem alteração	Sem alteração
<b>24</b>	Início de leves manchas escuras	Início de manchas escuras
<b>48</b>	Intensificação das manchas	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>72</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior
<b>100</b>	Sem alteração comparado com a avaliação anterior	Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 24 são apresentados os corpos de prova de ambas as ligas após exposição à câmara de umidade, mostrando desenvolvimento de corrosão na forma de

manchas escuras, sendo que este processo foi visivelmente mais intenso na liga 5052 do que na liga 3105.

Figura 24 - Corpos de prova de alumínio expostas à câmara úmida



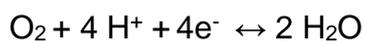
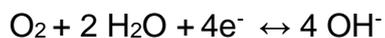
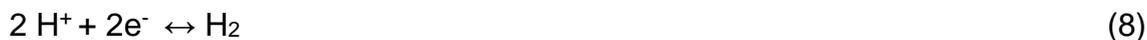
Fonte: a autora

Uma das características do Al e suas ligas é sua elevada afinidade com o  $O_2$ , o que possibilita desenvolver rapidamente e de forma espontânea uma camada superficial contínua de  $Al_2O_3$  por exposição ao ar (passivação), fortemente aderente ao metal e que tende a resistir a ambientes corrosivos brandos. O  $Al_2O_3$  é formado conforme Equação 6 (GUSTAFSSON, 2011).



Sob atmosfera de elevada umidade, ocorre a condensação do vapor d'água na superfície metálica. Em contato com a água, ocorrem reações eletroquímicas na superfície metálica, com dissolução de metal e formação de óxidos e hidróxidos. As

reações do Al em água podem ser estabelecidas conforme Equações 7, 8 e 9 (GUSTAFSSON, 2011).



A corrosão do Al em contato com água pode resultar no surgimento de um produto de corrosão ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorfo e poroso, resultando em manchas escuras na superfície, que pode variar de cor, branca para cinza e preto, dependendo de quão finas são as partículas dos produtos de corrosão (partículas muito finas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possuem coloração negra), da composição da liga, da água e da presença de  $\text{O}_2$ . A presença de Mg, por exemplo, é conhecida por reduzir a sensibilidade ao escurecimento (VARGEL, 2004).

No trabalho de Gustafsson (2011), as regiões mais escuras da liga 3003 exposta em água deionizada foram identificadas como sendo uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais espessa que a observada nas regiões claras. Odnevall *et al.* (1999) investigaram um revestimento 55% Al-Zn e constataram corrosão na forma de manchas pretas por exposição em água deionizada a 30°C por 48 h, entre outras condições, e a análise evidenciou formação de baierita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) como fase predominante e pseudoboemita ( $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) em menor quantidade, além de alguns compostos relacionados com o Zn, presente em grande quantidade naquela liga.

Com base nos estudos descritos acima, as manchas escuras observadas nas ligas investigadas estão relacionadas com a formação de hidróxidos metálicos, sendo que o aspecto de cor preta pode estar relacionado à quantidade e tamanho das partículas de produtos de corrosão. A diferença de intensidade da formação de manchas escuras entre as ligas em estudo pode ser atribuída às variações em suas composições e estrutura metalúrgica (ODNEVALL *et al.*, 1999).

## 4.3 ENSAIO DE IMERSÃO

## 4.3.1 Ligas sem revestimento

Na Tabela 15 estão os resultados do ensaio de imersão das ligas 3105 e 5052 sem revestimento nos diferentes meios estudados.

Tabela 15 - Resultados de exposição à imersão

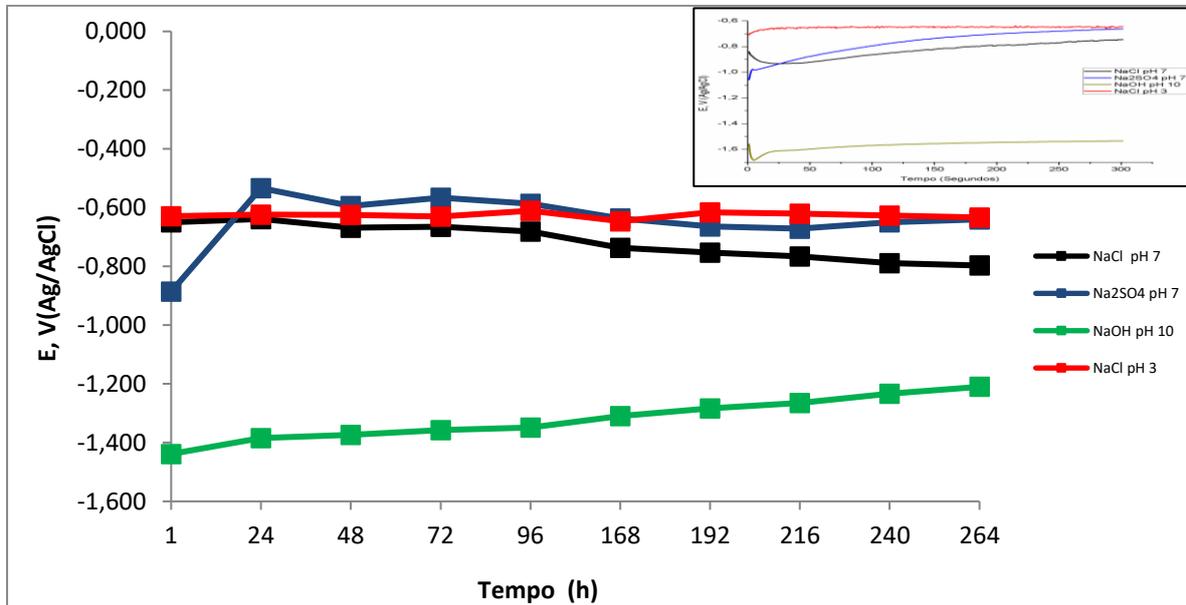
Tempo (hora)	Liga 3105				Liga 5052			
	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3
1	Sem alteração	Bolhas de ar retida sobre a superfície no momento da imersão	Início de escurecimento do corpo de prova e despreendimento de gás	Sem alteração	Sem alteração	Bolhas de ar	Início de escurecimento do corpo de prova e despreendimento de gás	Sem alteração
24	Leve escurecimento e pontos escuros	Mancha onde ficou a bolha de ar	Degradação do material e intensificação no escurecimento	Leve escurecimento e infiltração entre o isolamento e a chapa	Escurecimento e pontos escuros	Mancha onde ficou a bolha de ar	Degradação do material e intensificação no escurecimento	Infiltração entre o isolamento e a chapa. Bolhas de ar
48	Intensificação dos pontos escuros	Leve escurecimento	Intensificação da degradação do material	Pontos escuros	Intensificação dos pontos escuros	Leve escurecimento	Intensificação da degradação do material	Pontos escuros
72	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação dos pontos escuros
96	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração
168	Mais escura	*Sem alteração	Furo na superfície	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros
192	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração
216	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração
240	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração
264	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração

\*Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 25 encontra-se o gráfico com o resultado do ensaio de imersão da liga 3105.

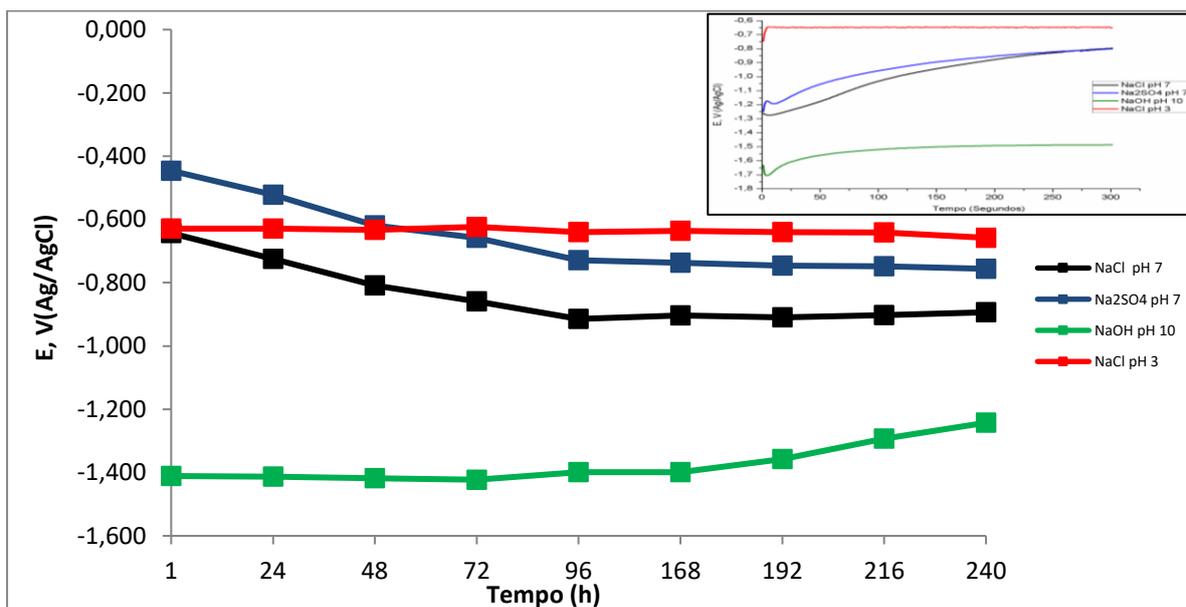
Figura 25 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 3105



Fonte: a autora

Na Figura 26 encontra-se o gráfico com o resultado do ensaio de imersão da liga 5052.

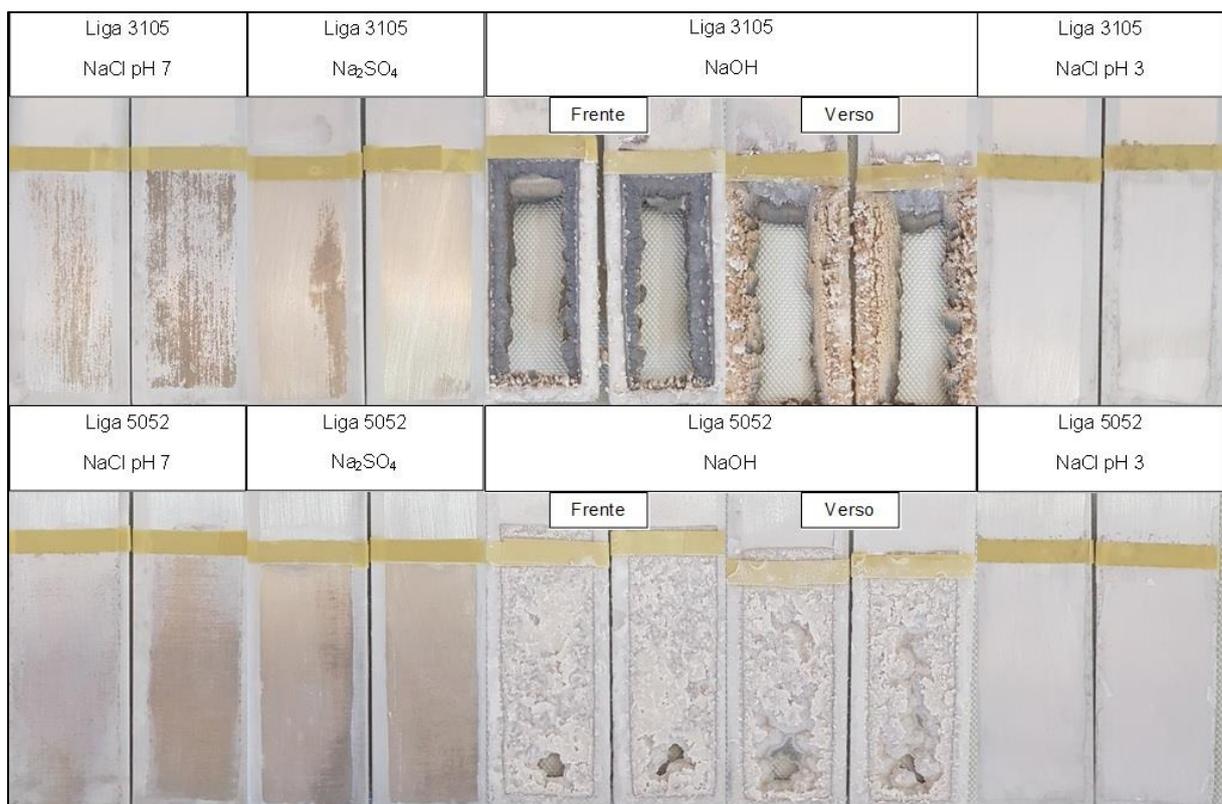
Figura 26 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 5052



Fonte: a autora

A análise visual da superfície, descrita na Tabela 15, mostrou a ocorrência de corrosão com a formação de produtos escuros nas soluções neutras e alcalina, com maior abrangência na superfície. Pontos escuros, indicando corrosão localizada com maior penetração (pites) também foram observados os corpos de prova nas soluções de NaCl, com maior ocorrência em NaCl pH 3, concentrando-se junto à parafina usada como isolamento de borda. Os corpos de prova imersos na solução alcalina (NaOH pH 10) mostraram maior corrosividade, ocasionando corrosão acentuada até a perfuração (liga 5052), ou mesmo dissolução completa do metal (liga 3105), como pode ser observado na Figura 27. O efeito  $O_2$  foi perceptível para a exposição em meio alcalino, onde a superfície mais exposta da liga 3105 mostrou formação de espessos e não aderentes produtos de corrosão escuros enquanto que na superfície mais protegida (junto à parede do recipiente) houve a formação de produtos de corrosão branca.

Figura 27 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 após a imersão



Fonte: a autora

O filme de óxido pré-existente na superfície, composto por  $Al_2O_3$ , é protetor, contínuo e estável em meio neutro, porém quando em meio alcalino é quimicamente

atacado pelos íons  $\text{OH}^-$ , resultando na dissolução uniforme do filme ao longo da superfície, conforme a Equação 10 (ZHANG *et al.*, 2009).



A análise do potencial de circuito aberto (OCP), apresentado nas Figuras 25 e 26, comprova o forte efeito do pH na corrosão do Al. Para ambas as ligas em solução alcalina o potencial foi deslocado (cerca de 0,8 V) para valores bem mais ativos que o observado para as soluções neutra e ácida. Isto demonstra que o pH alcalino exerce um efeito muito maior na corrosão do Al do que a presença de agentes agressivos como os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Segundo Pyun e Moon (2000), a reação anódica de dissolução do Al em solução alcalina pode ser escrita conforme a Equação 11.



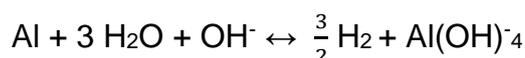
Os elétrons produzidos pela reação anódica são imediatamente consumidos pela reação catódica de redução do  $\text{O}_2$ , ou de redução da água conforme a Equação 12 (ZHANG *et al.*, 2009).



Combinando-se as reações acima tem-se a reação conforme a Equação 13 (ZHANG *et al.*, 2009).



ou



Assim, a evolução de hidrogênio gasoso ocorre simultaneamente com a dissolução do metal. Isto foi comprovado experimentalmente quando o metal foi imerso em solução de NaOH, apresentando uma intensa evolução gasosa (Figura 28), dando uma aparência efervescente no sistema. Desta forma, considera-se que a reação de

decomposição da água é a reação catódica predominante no sistema, responsável pela intensa evolução gasosa observada.

Figura 28 - Evolução gasosa do alumínio exposto a solução NaOH



Fonte: a autora

Assim, a corrosão do Al em meio alcalino pode ser caracterizada pela dissolução indireta do metal através da consecutiva formação e dissolução do filme de óxido. É suposto que a elevação do potencial observada ao longo do tempo de imersão em solução alcalina possa estar relacionada com a formação de um filme de hidróxido na superfície, conforme a Equação 14 (ZHANG *et al.*, 2009).



É importante salientar que no caso de ligas há a contribuição da composição e aspectos microestruturais no comportamento à corrosão. A liga 3105 apresentou corrosão em maior intensidade que a liga 5052, em todos os meios estudados, o que deve estar relacionado com a maior presença de compostos intermetálicos catódicos à matriz, acentuando o processo corrosivo.

### 4.3.2 Ligas revestidas com revestimento nanocerâmico

Comparando o revestimento nanocerâmico com os corpos de prova sem tratamento, o potencial exposto às soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl se mantiveram mais estáveis, conforme resultado descrito na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados de exposição à imersão com revestimento nanocerâmico

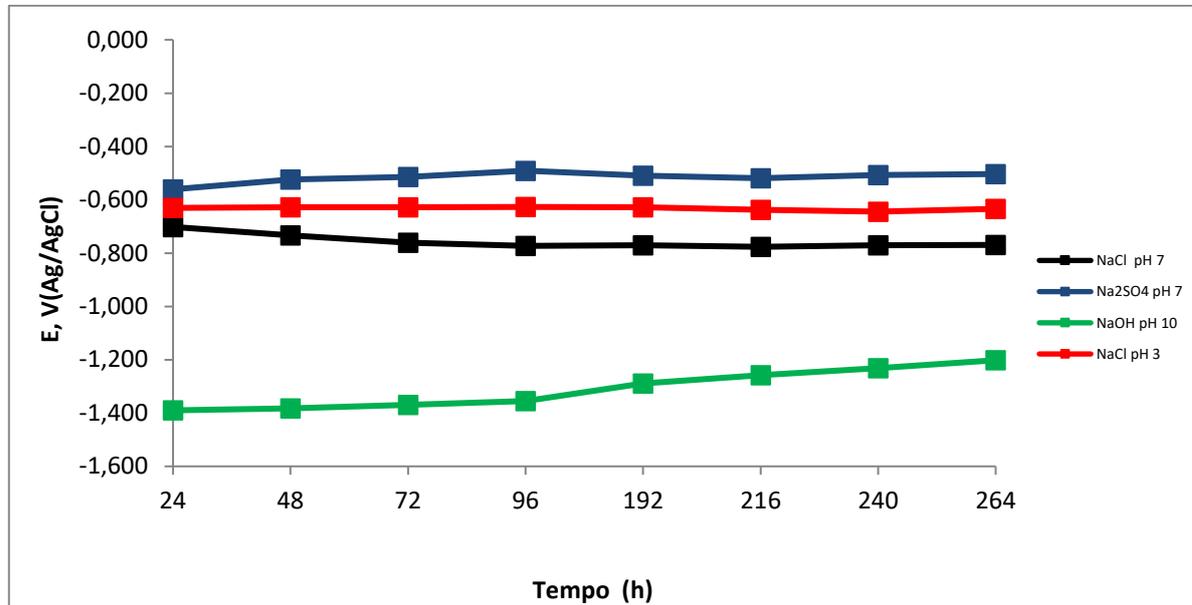
Tempo (hora)	Liga 3105 com nanocerâmico				Liga 5052 com nanocerâmico			
	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3
24	Sem alteração	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Leve pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Sem alteração
48	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do desprendimento de gás e da degradação do material	Leve infiltração entre o isolamento e a chapa	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do desprendimento de gás e da degradação do material	Sem alteração
72	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação da degradação do material	*Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração
96	Leves pontos escuros	Mancha localizada	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros. Corrosão branca e manchas	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação da degradação do material	Corrosão branca, manchas e pontos escuros
192	*Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação do furo na superfície	Intensificação da corrosão branca	Leve pontos escuros	Sem alteração	Furo na superfície	Infiltração entre o isolamento e a chapa
216	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação da corrosão branca
240	*Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação do furo na superfície	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do furo na superfície	*Sem alteração
264	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração

\*Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 29 é apresentado o gráfico do potencial *versus* tempo referente à liga 3105.

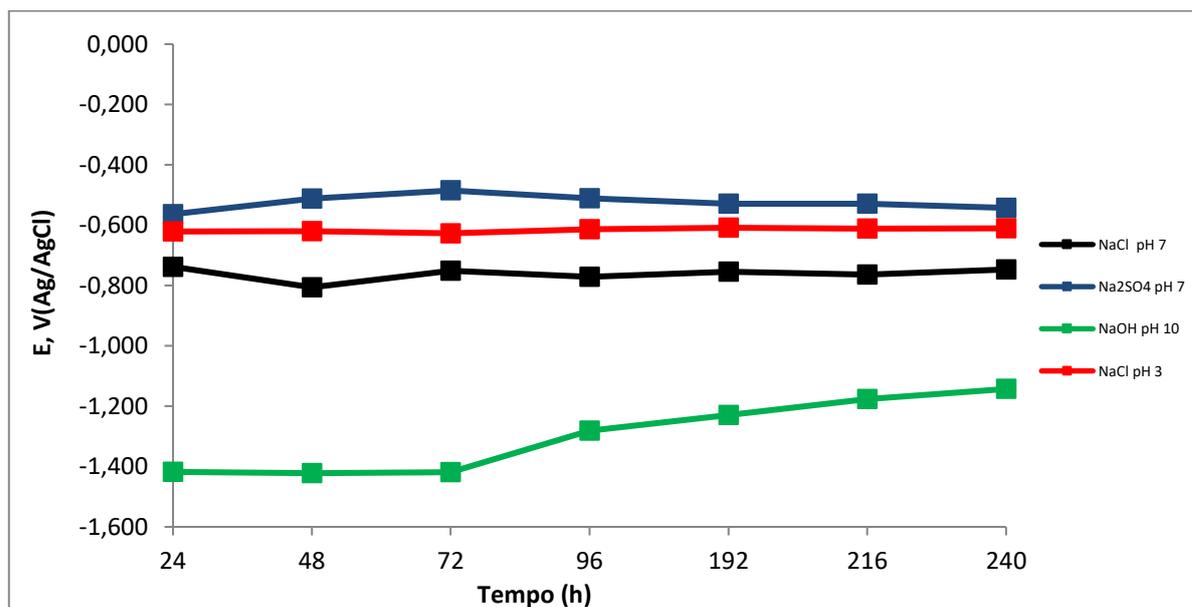
Figura 29 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento nanocerâmico



Fonte: a autora

Na Figura 30 é apresentado o gráfico do potencial *versus* tempo referente a liga 5052.

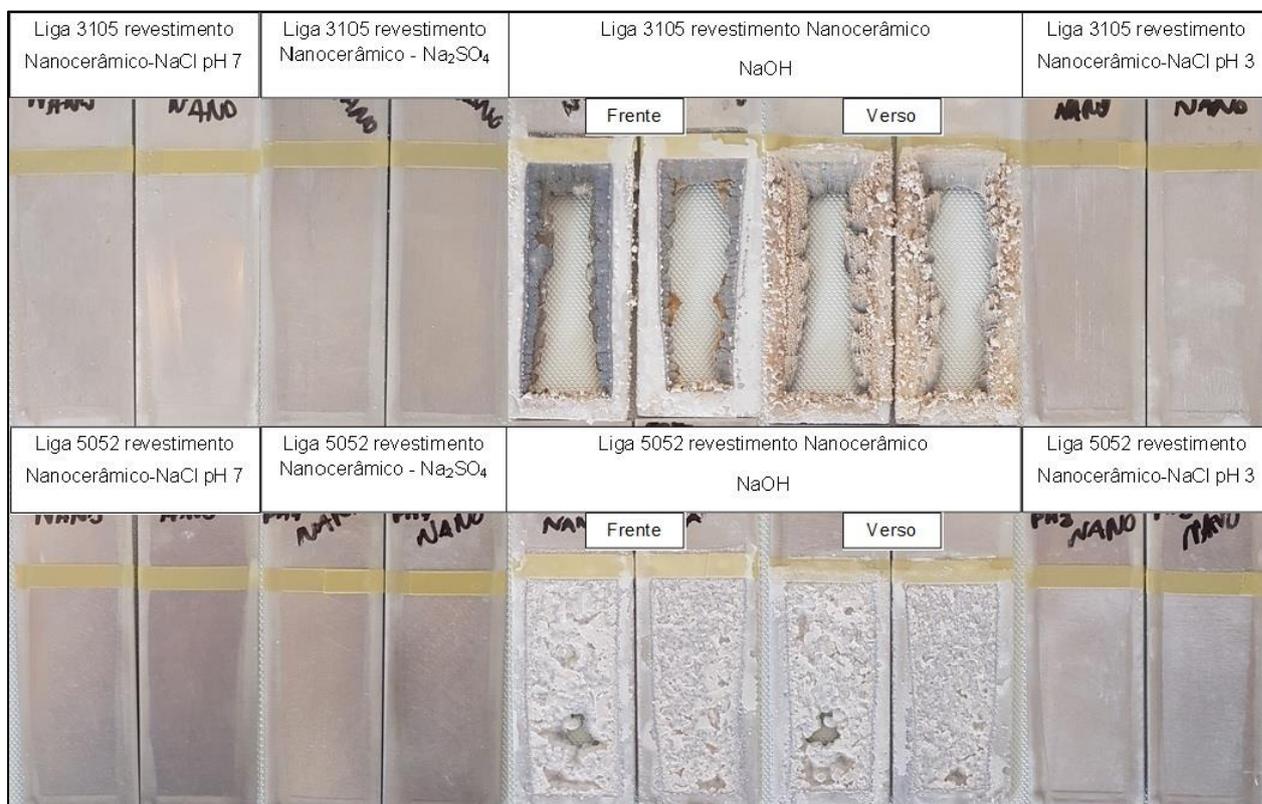
Figura 30 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento nanocerâmico



Fonte: a autora

Na Figura 31 são mostrados os aspectos dos corpos de prova ao final do ensaio.

Figura 31 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento nanocerâmico após a imersão



Fonte: a autora

#### 4.3.3 Ligas com revestimento à base de cromo hexavalente

Os resultados da observação visual dos corpos de prova com cromo hexavalente durante a imersão estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados de exposição à imersão com revestimento à base de cromo hexavalente

Tempo (hora)	Liga 3105 com cromo hexavalente				Liga 5052 com cromo hexavalente			
	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3	NaCl pH 7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3
24	Sem alteração	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Leve pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Pontos escuros

continuação Tabela 17

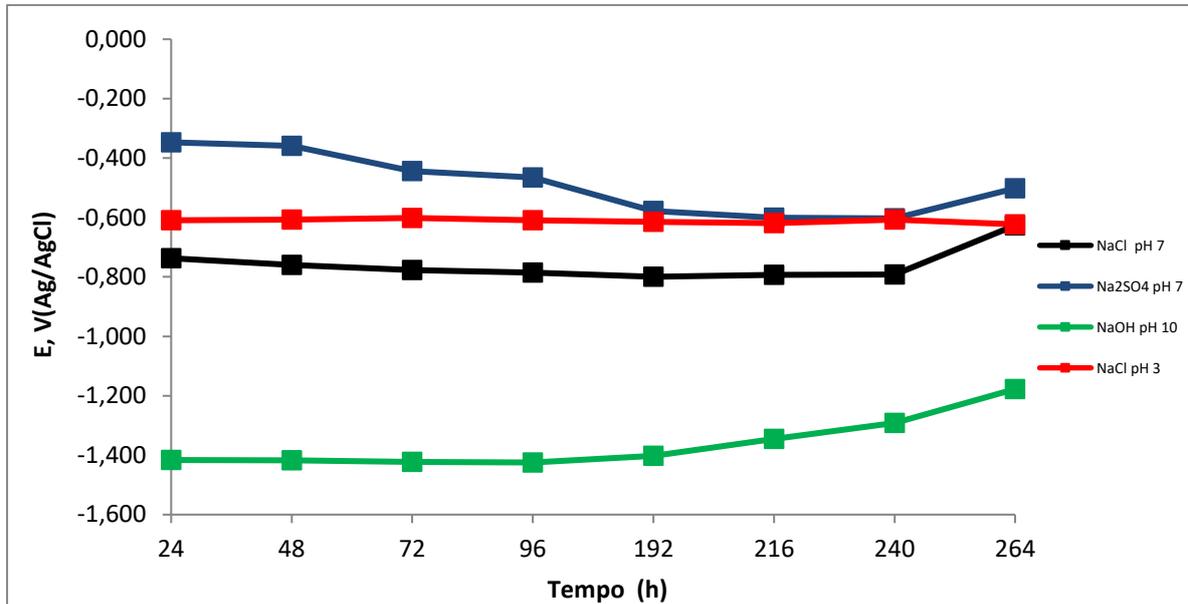
<b>48</b>	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do desprendimento de gás e da degradação do material	Intensificação dos pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do desprendimento de gás e da degradação do material	Intensificação dos pontos escuros. Infiltração entre o isolamento e a chapa
<b>72</b>	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação dos pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração
<b>96</b>	Leve pontos escuros	Sem alteração	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros.	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação dos pontos escuros. Corrosão por pites
<b>192</b>	*Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros. Corrosão por pites	Sem alteração	Sem alteração	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros e da corrosão por pites. Corrosão branca
<b>216</b>	*Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação dos pontos escuros e da corrosão por pites	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação da corrosão por pites
<b>240</b>	*Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros e da corrosão por pites	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	Intensificação da corrosão por pites
<b>264</b>	*Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	*Sem alteração	*Sem alteração

\*Sem alteração comparado com a avaliação anterior

Fonte: a autora

Na Figura 32 é apresentado o gráfico do potencial *versus* tempo referente à liga 3105 com revestimento à base de cromo hexavalente.

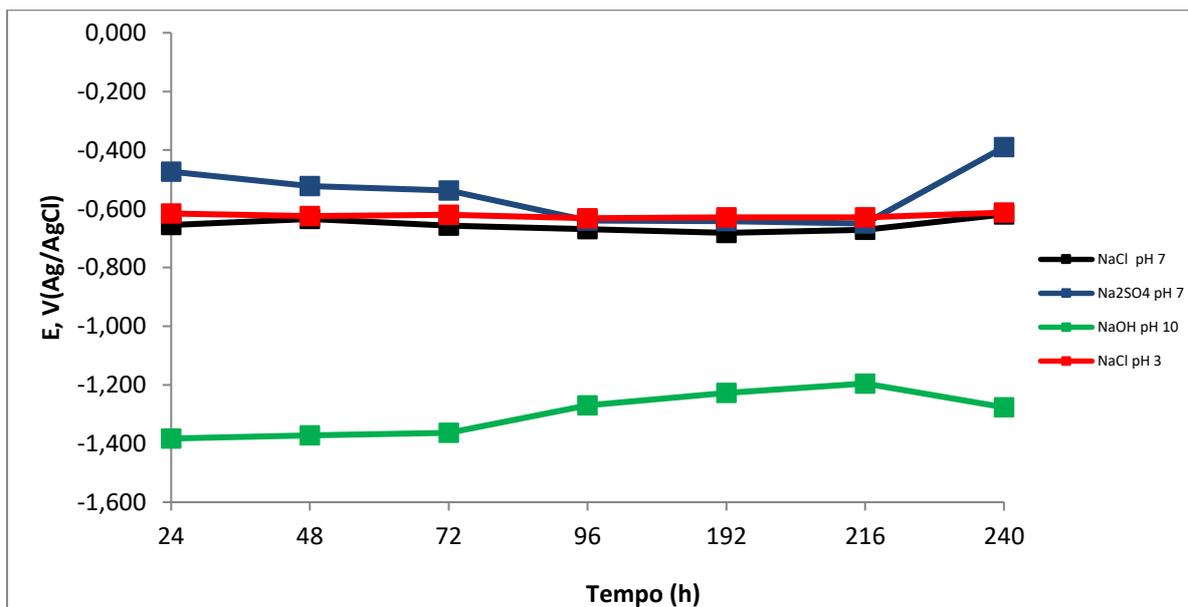
Figura 32 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento à base de cromo hexavalente



Fonte: a autora

Na Figura 33 é possível observar o gráfico do potencial *versus* tempo referente a liga 5052 com revestimento à base de cromo hexavalente.

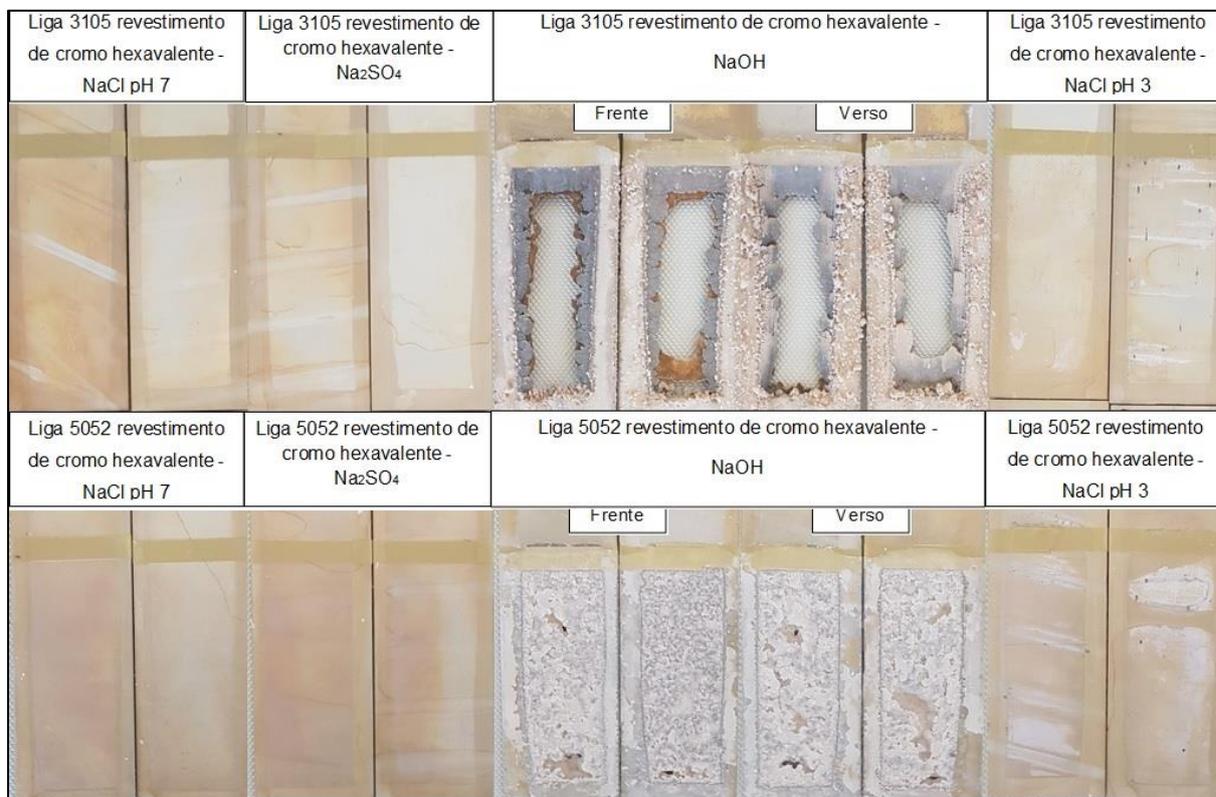
Figura 33 - Curva potencial *versus* tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento à base de cromo hexavalente



Fonte: a autora

Na Figura 34 é possível observar a imagem dos corpos de prova com revestimento à base de cromo hexavalente ao final do ensaio.

Figura 34 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento de cromo hexavalente após a imersão



Fonte: a autora

Nos corpos de prova expostos a solução de NaOH, o resultado é o mesmo dos demais corpos de prova que foram expostos a mesma solução, ou seja, ocorre depósito de óxido e o potencial se eleva um pouco. O óxido na superfície dificulta o acesso de íons agressivos ao metal e sua subsequente dissolução. Este óxido, por não ser aderente, se desprende da superfície expondo o metal diretamente ao eletrólito de modo que em tempos maiores tem-se a dissolução completa do corpo de prova.

Ocorreu corrosão em alguns pontos localizados nos corpos de prova imersos em NaCl (pH 3), o que pode estar relacionado à forte agressividade do meio através da combinação do efeito do íon Cl<sup>-</sup>, reconhecido por romper a passividade do Al, com o meio fortemente ácido, o que leva o Al para a zona ativa como apresenta o Diagrama de Pourbaix.

Segundo Santos (2011), revestimento de cromo hexavalente é um dos tratamentos mais difundidos e com excelentes propriedades anticorrosivas, pois

apresenta cromo hexavalente em sua composição, que é um excelente inibidor ativo de corrosão. Este efeito protetor é evidenciado nos meios de pH neutro, porém este revestimento tem seu efeito protetor comprometido em pHs fortemente ácidos ou alcalinos, possibilitando a ocorrência de corrosão localizada e até mesmo a dissolução completa do metal.

#### 4.3.4 Ligas com revestimento à base de cromo trivalente

Os corpos de prova com revestimentos à base de cromo trivalente apresentaram resistência à corrosão inferior aos revestidos com cromo hexavalente e nanocerâmico, conforme descrito na Tabela 18, embora sua resistência seja superior ao Al sem revestimento. O revestimento faz com que o potencial fique mais nobre comparado com o corpo de prova sem tratamento, quando exposto às soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  (pH 7), principalmente para a liga 5052. Porém, após 72 h de imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o OCP diminui.

Tabela 18 - Resultados de exposição a imersão com revestimento à base de cromo trivalente

Tempo (hora)	Liga 3105 com cromo trivalente				Liga 5052 com cromo trivalente			
	NaCl pH 7	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3	NaCl pH 7	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ pH 7	NaOH pH 10	NaCl pH 3
24	Leve pontos escuros	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Leve pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	Desprendimento de gás e degradação do material	Leve pontos escuros e infiltração entre o isolamento e a chapa
48	Sem alteração	Leve pontos escuros	Intensificação do desprendimento de gás e da degradação do material	Infiltração entre o isolamento e a chapa e intensificação dos pontos escuros	Sem alteração	Leve pontos escuros e infiltração entre o isolamento e a chapa	Intensificação da degradação do material	Intensificação dos pontos escuros e da infiltração
72	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
96	Intensificação dos pontos escuros	Sem alteração	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros. Corrosão por pites	Leve pontos escuros	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação dos pontos escuros e da infiltração

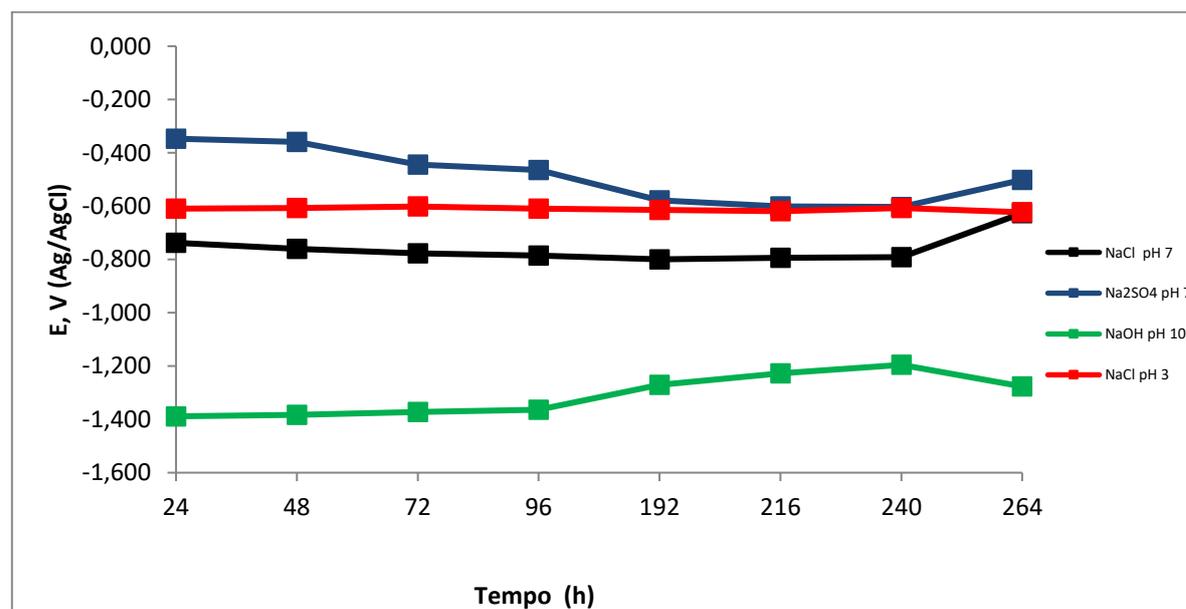
continuação Tabela 18

<b>192</b>	Sem alteração	Sem alteração	Intensificação do furo	Intensificação da infiltração e dos pontos escuros	Intensificação dos pontos escuros	Intensificação da infiltração	Furo na superfície	Intensificação dos pontos escuros e da infiltração
<b>216</b>	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
<b>240</b>	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
<b>264</b>	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Fonte: a autora

Na Figura 35 é apresentado o gráfico do potencial *versus* tempo referente a liga 3105 com revestimento à base de cromo trivalente.

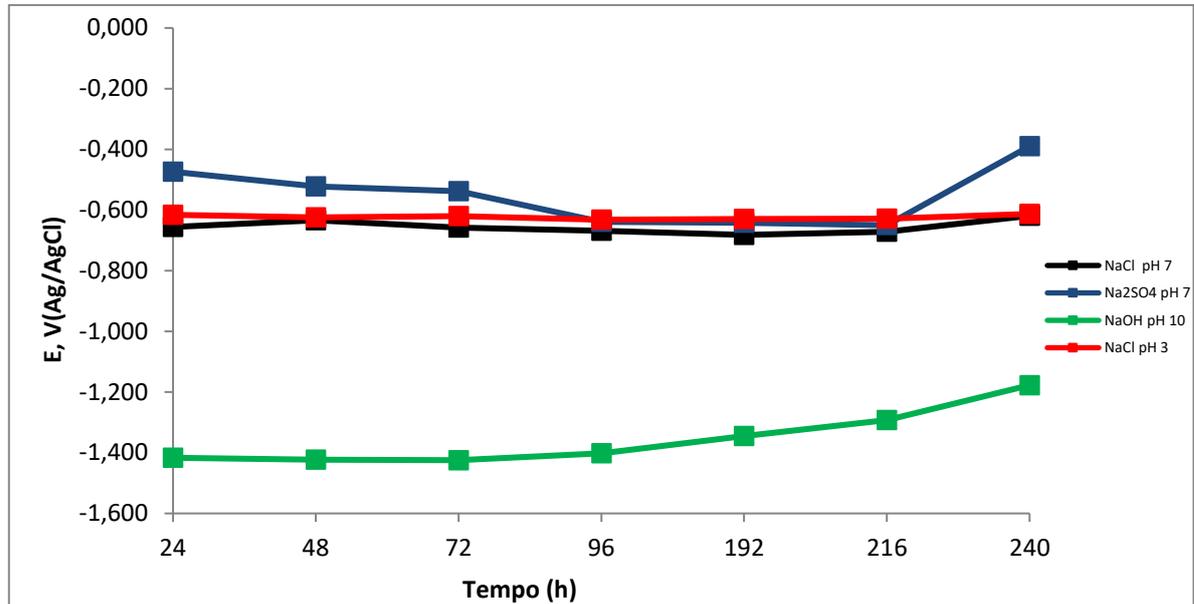
Figura 35 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 3105 com revestimento à base de cromo trivalente



Fonte: a autora

Na Figura 36 é apresentado o gráfico do potencial *versus* tempo referente à liga 5052 com revestimento à base de cromo trivalente.

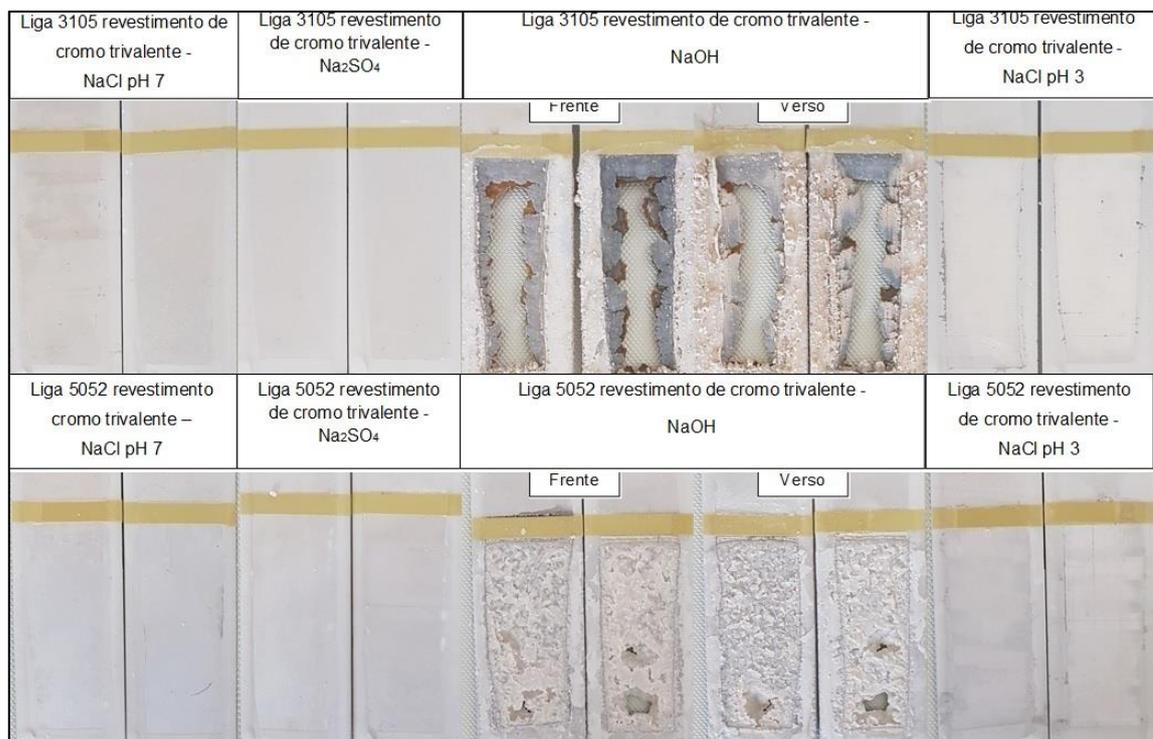
Figura 36 - Curvas potencial *versus* tempo de imersão para a liga 5052 com revestimento à base de cromo trivalente



Fonte: a autora

Na Figura 37 são apresentadas as imagens dos corpos de prova após o ensaio de imersão das ligas com revestimento à base de cromo trivalente.

Figura 37 - Aspecto das ligas 3105 e 5052 com revestimento à base de cromo trivalente após a imersão



Fonte: a autora

Nas soluções de NaOH e NaCl (pH 3), foi possível observar que o OCP dos corpos de prova apresentou um comportamento similar. Na solução de NaOH, por ser extremamente agressiva para o Al e suas ligas, ocorreu a dissolução do metal.

Nos corpos de prova expostos na solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, os potenciais da liga 3105 foram mais nobres que os da liga 5052 para as ligas sem revestimento e com os revestimentos à base de cromo hexavalente e cromo trivalente, sugerindo uma passivação mais eficiente destes tratamentos nesta liga, porém, para a liga 5052 sem revestimento o potencial foi mais nobre que o da liga 3105. Nos corpos de prova expostos na solução de NaCl (pH 7) os potenciais da liga 5052 foram mais nobres que os das ligas 3105 para os revestimentos de cromo hexavalente e cromo trivalente e para os corpos de prova sem revestimento teve o mesmo comportamento que os expostos a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Com isto pode-se afirmar que um determinado tratamento superficial pode ter a sua *performance* alterada em função da liga de Al considerada e do meio ao qual está exposto.

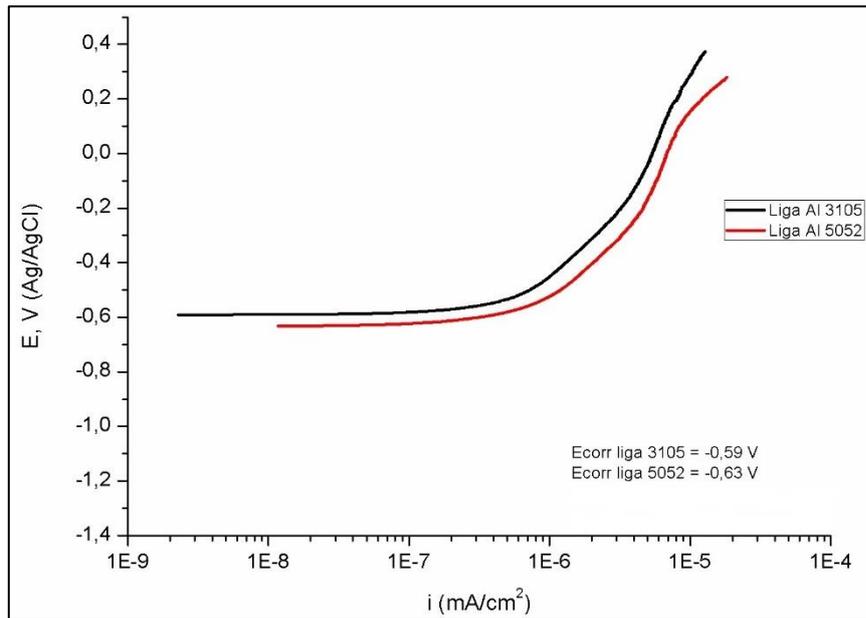
Ambas as ligas com revestimento à base de cromo hexavalente apresentaram uma resistência superior à corrosão do que os demais revestimentos aplicados, principalmente os expostos nas soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl (pH 7), o qual pode ser explicado devido à presença de cromatos em sua composição, o qual é um excelente inibidor ativo de corrosão. Os corpos de prova com revestimento nanocerâmico também tiveram um bom desempenho, principalmente para a liga 5052 exposta à solução de NaCl (pH 3) que demonstrou superior resistência, comparando-se àquela obtida com o revestimento à base de cromo hexavalente.

#### 4.4 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Nas Figuras 38 a 41 estão apresentados os resultados das curvas de polarização das ligas 3105 e 5052 sem tratamento superficial em diferentes soluções (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl pH 3, NaCl pH 7 e NaOH).

Na Figura 38 está representado o gráfico da curva de polarização na solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Figura 38 - Curva polarização na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 7

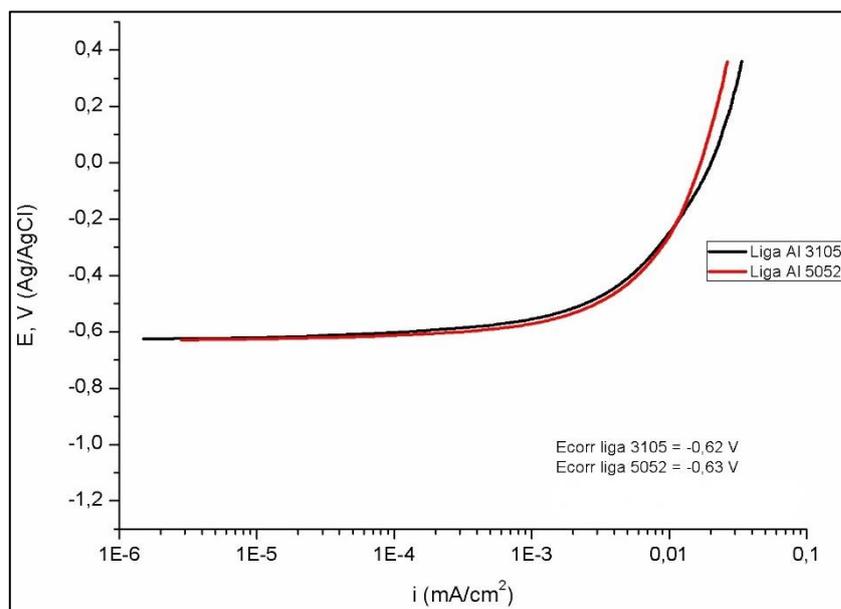


Fonte: a autora

Os potenciais anódicos de ambas as ligas foram semelhantes na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . As curvas mostram que ocorreu a dissolução anódica do metal dentro da faixa de potenciais estudada, ou seja, não foi possível observar tendência à passivação.

Na Figura 39 encontra-se o gráfico da curva de polarização na solução de  $\text{NaCl}$  pH 3.

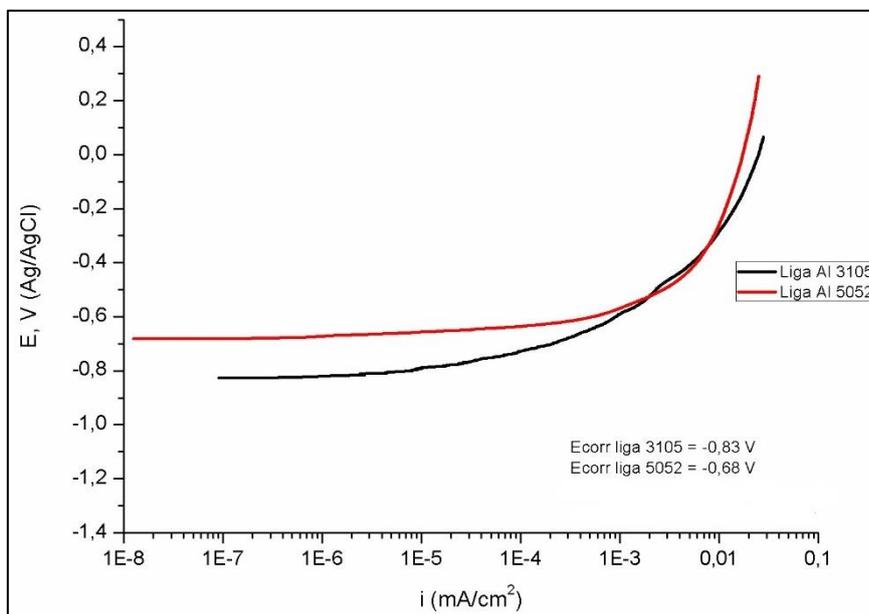
Figura 39 - Curva polarização na solução de  $\text{NaCl}$  pH 3



Fonte: a autora

Na Figura 40 encontra-se o gráfico da curva de polarização na solução de NaCl pH 7.

Figura 40 - Curva polarização na solução de NaCl pH 7



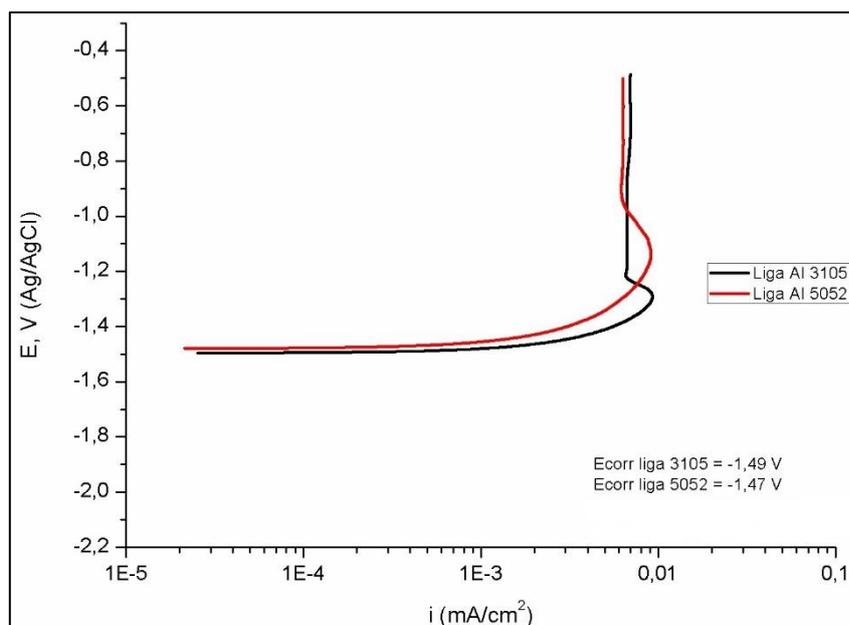
Nas soluções salinas o comportamento observado foi semelhante para ambas as ligas, não sendo observada zona de passivação. As densidades de corrente anódicas foram mais elevadas nas soluções de NaCl que na solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em cerca de 3 ordens de magnitude. Não houve diferença apreciável no comportamento eletroquímico observado para as soluções de NaCl em pH 3 e pH 7 para ambas as ligas, indicando que o processo corrosivo nesta solução foi pouco influenciado pelo pH do meio, diferente do observado nos ensaios de SSN e SSA. Conforme mencionado anteriormente, os corpos de prova expostos à SSA apresentaram corrosão intensa. Já nas curvas de polarização, os resultados foram semelhantes em ambos os meios de exposição, o que pode estar associado ao curto período de ensaio (aproximadamente 10 minutos), comparados aos de corrosão acelerados (100 h). Outro fator que deve ser levado em consideração é a condição em que os corpos de prova foram expostos. Na exposição acelerada em câmaras, o corpo de prova está submetido a uma atmosfera rica em oxigênio e umidade, possibilitando a condensação de eletrólito na superfície. No caso das curvas de polarização, os corpos de prova estão completamente imersos num

eletrólito aquoso (limitado conteúdo de oxigênio dissolvido) e sendo submetidos aos efeitos de uma polarização induzida num curto espaço de tempo.

Ao aplicar potenciais imediatamente acima do potencial de corrosão, constatou-se um aumento das taxas de corrosão (evidenciado pelo rápido aumento das densidades de corrente), mostrando que o processo corrosivo é controlado pela dissolução do metal. Segundo Jordan (2016), o rápido incremento da corrente é um indicativo de pites espontâneo. Este comportamento é seguido por extensa região onde o aumento progressivo dos potenciais originou um aumento menos pronunciado nos valores de corrente, indicando que o processo corrosivo passa a ser controlado pela migração de íons através de produtos de corrosão existentes na superfície do eletrodo.

Na Figura 41 encontra-se o gráfico da curva de polarização na solução de NaOH.

Figura 41 - Curva polarização na solução de NaOH pH 10



Em solução de NaOH constatou-se uma dissolução anódica a partir do potencial de corrosão para ambas as ligas, apresentando uma pequena redução dos valores de corrente na faixa de potenciais de -1,35 a -1,28 V (Ag/AgCl) para a liga 3105 e entre -1,15 e -1,00 V (Ag/AgCl) para a liga 5052. Segundo Nisancioglu (1990), este comportamento está associado à oxidação de fases intermetálicas binárias de  $Al_3Fe$  e ternárias do tipo  $AlFeSi$ , que estariam presentes nestas ligas (em maior quantidade na liga 3105, em função do seu maior teor de Fe), que oxidam próximo aos potenciais

observados. O autor relata que o comportamento anódico afeta indiretamente a eficiência destas fases, que atuam como cátodos, e o ambiente alcalino é um meio adequado de estudo, pois o pH alto estabiliza as camadas de difusão em torno de intermetálicos.

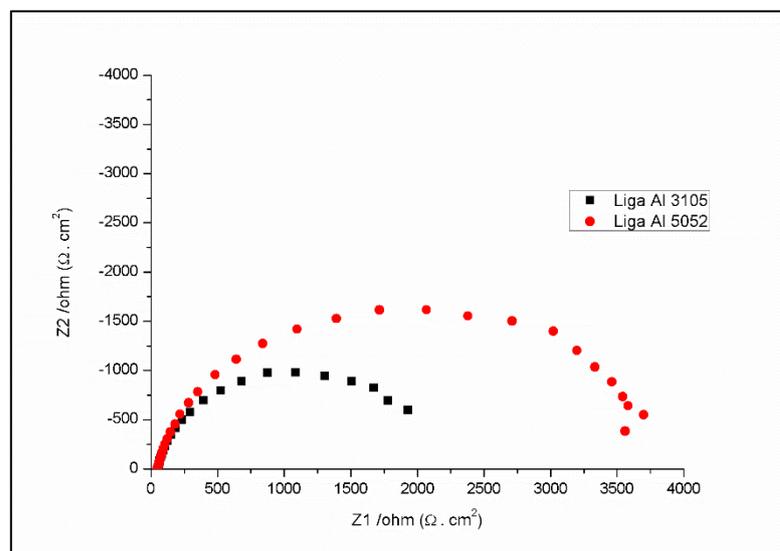
O efeito da presença do Mn, reconhecido por aumentar a resistência à corrosão por pites do Al (NISANCIOGLU,1990), não foi possível de ser verificada nos nossos meios estudados, dentro da faixa de potenciais investigada. Para outros elementos presentes, como o Si, não há informações claras sobre seu efeito na corrosão do Al.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Holzle (2005) enfatiza que a EIE é uma ferramenta importante no estudo dos processos de corrosão metálica, tendo sido usada para explicar aspectos da corrosão e do comportamento eletroquímico do Al. No presente estudo os dados de impedância foram plotados no plano complexo (Diagramas de Nyquist) para serem avaliados.

Em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as ligas estudadas exibiram na representação de Nyquist um semicírculo distorcido, sugerindo a combinação de dois semicírculos, na faixa de frequência estudada, conforme mostrado na Figura 42.

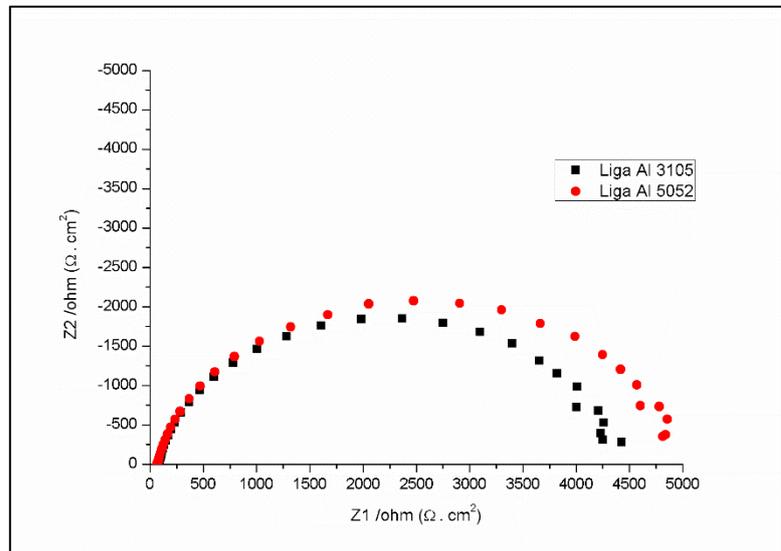
Figura 42 - Diagrama de Nyquist na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Fonte: a autora

Na solução de NaCl pH 3, as ligas estudadas exibiram na representação de Nyquist, dois semicírculos com comportamentos similares, conforme Figura 43.

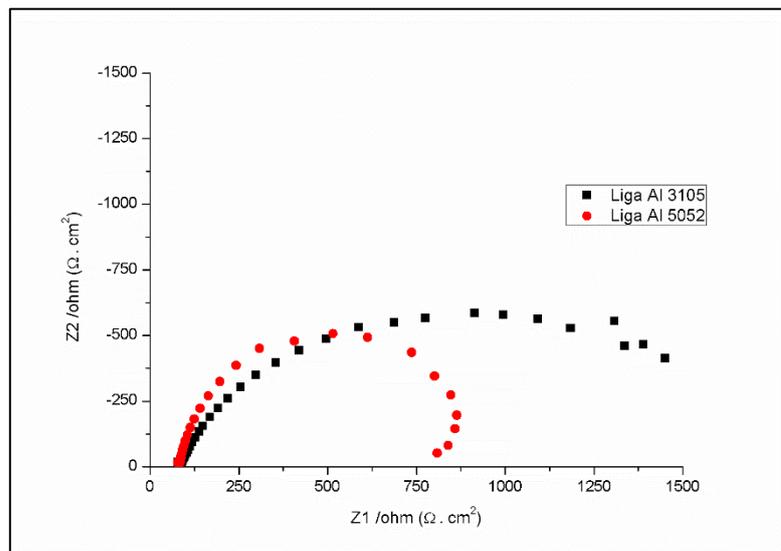
Figura 43 - Diagrama de Nyquist na solução de NaCl pH 3



Fonte: a autora

Em solução de NaCl pH 7, as ligas estudadas exibiram, na representação de Nyquist, dois semicírculos distorcidos na faixa de frequência, muito similar aos semicírculos dos corpos de prova da solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme Figura 44.

Figura 44 - Diagrama de Nyquist na solução de NaCl pH 7



Fonte: a autora

O comportamento observado para ambas as ligas em todos os meios estudados sugere que o semicírculo a médias frequências representa o comportamento dielétrico do filme passivo existente na superfície do metal-base, enquanto que o espectro a baixas frequências é atribuído aos processos de transferência de carga na interface metal/óxido, relacionados à dissolução do metal através dos poros da camada de óxido (AOKI *et al.*, 2001; LIU *et al.* 2018; WANG *et al.*, 2013). As dispersões observadas nos dados de impedância, segundo Wang *et al.* (2013), estão relacionadas à rugosidade e heterogeneidades da superfície do sólido. A tendência a um *looping* (loop indutivo), observada em alguns casos (com a liga 5052 em NaCl pH 7), pode ser associada a processos de relaxação de ânions adsorvidos na superfície do eletrodo.

Em solução alcalina (NaOH pH 10), não foi possível a realização do experimento. A agressividade da solução ocasionou um ataque severo no metal, impossibilitando a condução do ensaio.

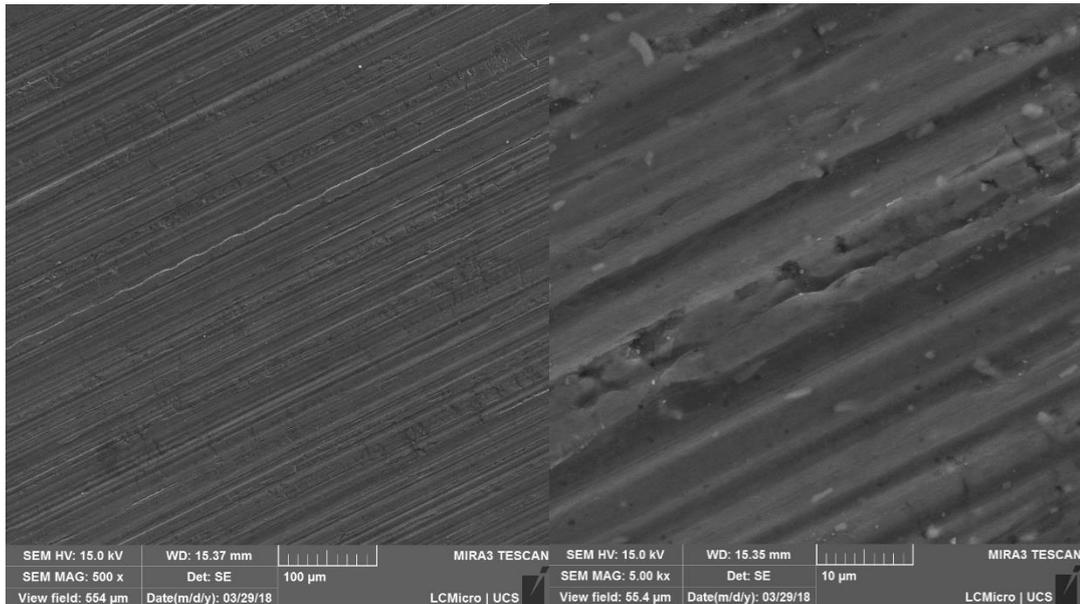
#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

Nesta etapa, as alterações ocorridas na superfície das ligas 3105 e 5052 sem tratamento e após os ensaios de SSN e SSA, foram analisadas por MEV-FEG, acompanhado por microanálise por Dispersão de Energia por Raios X (EDS). As imagens e diagramas de EDS estão apresentados nas Figuras 45 a 56.

Em ambas as ligas foi possível observar linhas originadas da conformação mecânica (laminação), bem como a presença de micropartículas de geometria irregular interceptando a superfície, conforme mostrado nas Figuras 45 e 46.

Na Figura 45 encontram-se as imagens do MEV da liga 3105.

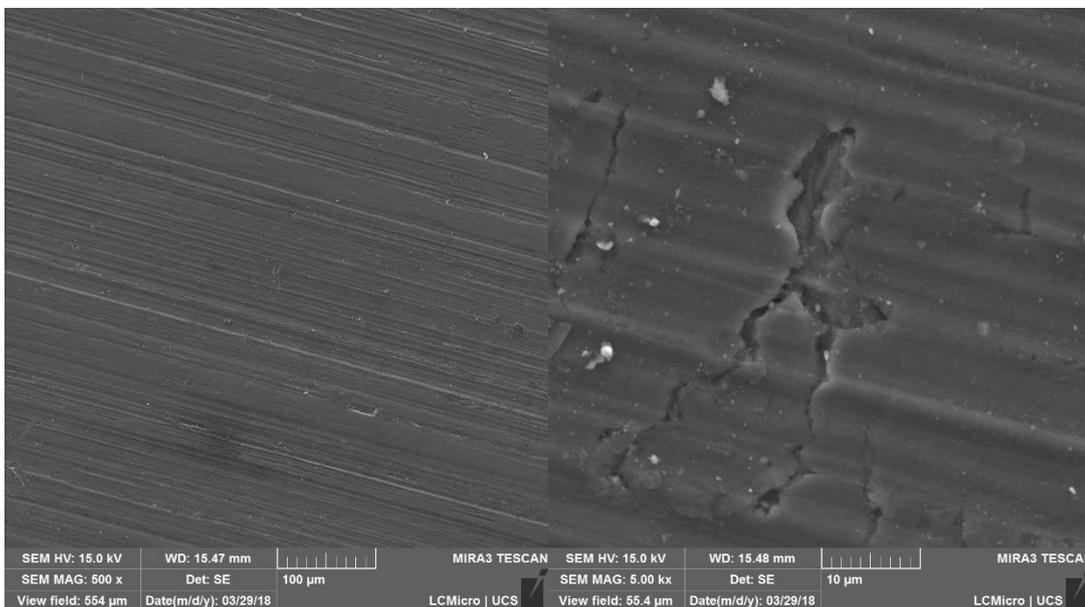
Figura 45 - Imagens de MEV da liga 3105



Fonte: a autora

Na Figura 46 encontram-se as imagens do MEV da liga 5052.

Figura 46 - Imagens de MEV da liga 5052



Fonte: a autora

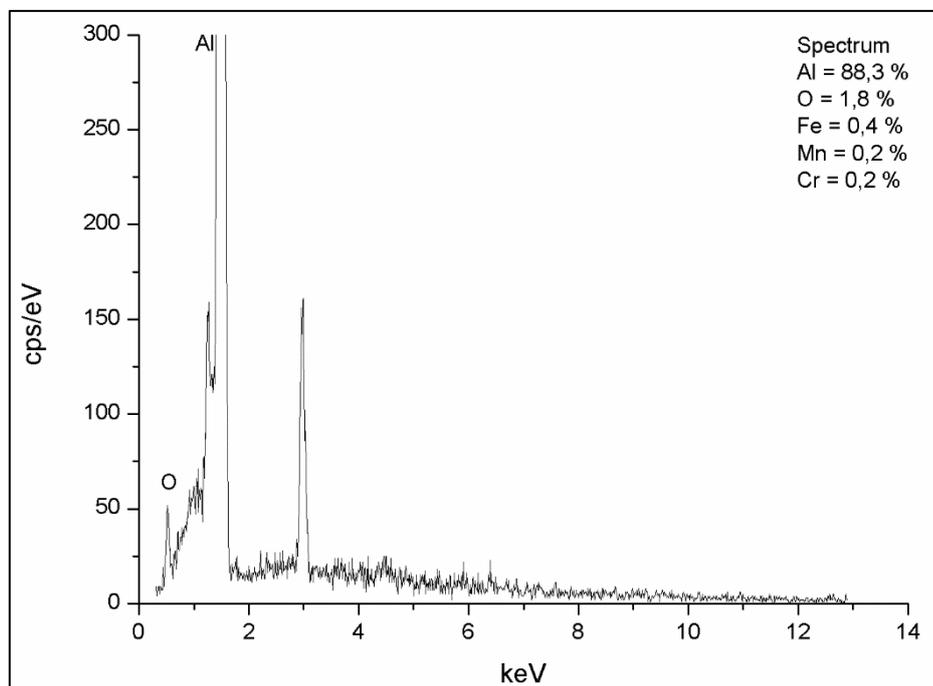
Ao investigar a liga 5052, Lockwood *et al.* (1985) identificaram a presença de duas principais fases intermetálicas,  $\text{FeAl}_3$  e  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , corroborando com o estudo de WANG *et al.* (2015). O elemento principal Al se apresenta distribuído uniformemente,

enquanto que os elementos Fe, Mg e Si aparecem mais densamente concentrados nas fases enriquecidas daqueles elementos.

A análise de EDS para a liga 5052 (Figura 49) evidenciou a presença de elementos como o Mg, Fe, Cr e O, enquanto que na liga 3105 (Figura 48) foi constatada a presença de Fe, Mn, Cr e O.

O espectro da análise de EDS das partículas da liga 3105 é apresentado na Figura 47.

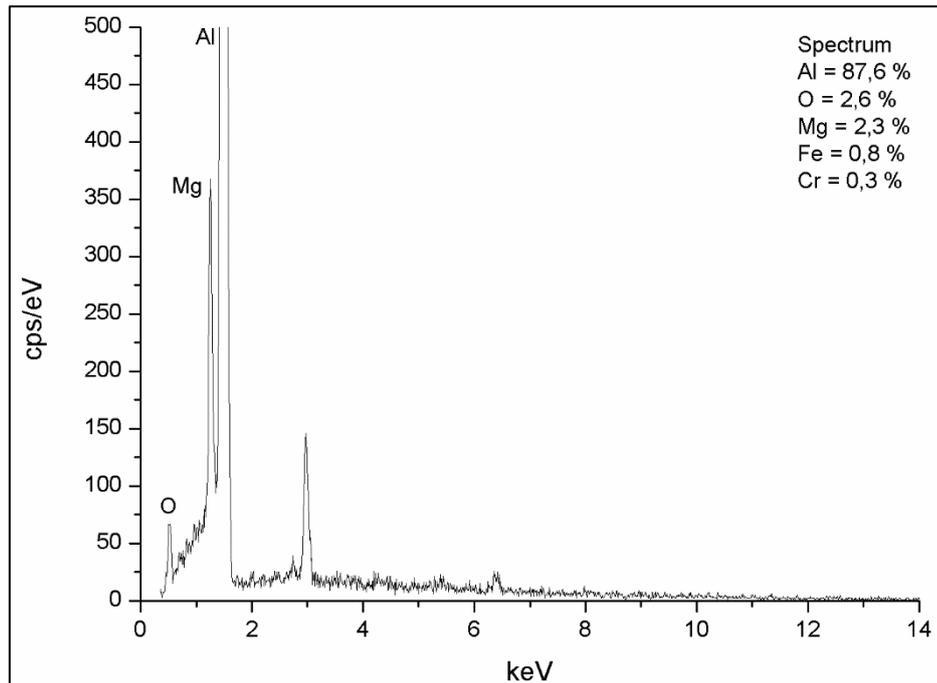
Figura 47 - Espectro de EDS das partículas liga 3105



Fonte: a autora

O espectro da análise de EDS das partículas da liga 5052 é apresentado na Figura 48.

Figura 48 - Espectro de EDS das partículas liga 5052

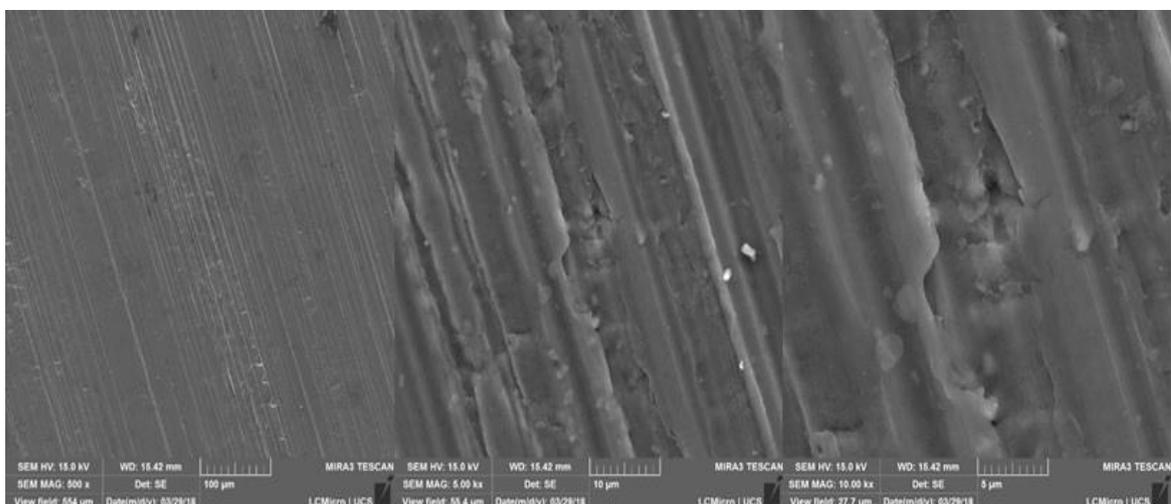


Fonte: a autora

Analisando as imagens apresentadas nas Figuras 49 e 51 observa-se que a exposição à SSN ocasionou ataque pronunciado da matriz Al, deixando as micropartículas presentes protuberantes na superfície, mostrando que as mesmas se encontram presentes em grande quantidade nesta liga.

Na Figura 49 são mostradas imagens de MEV da liga 3105 após 100 h de exposição à SSN.

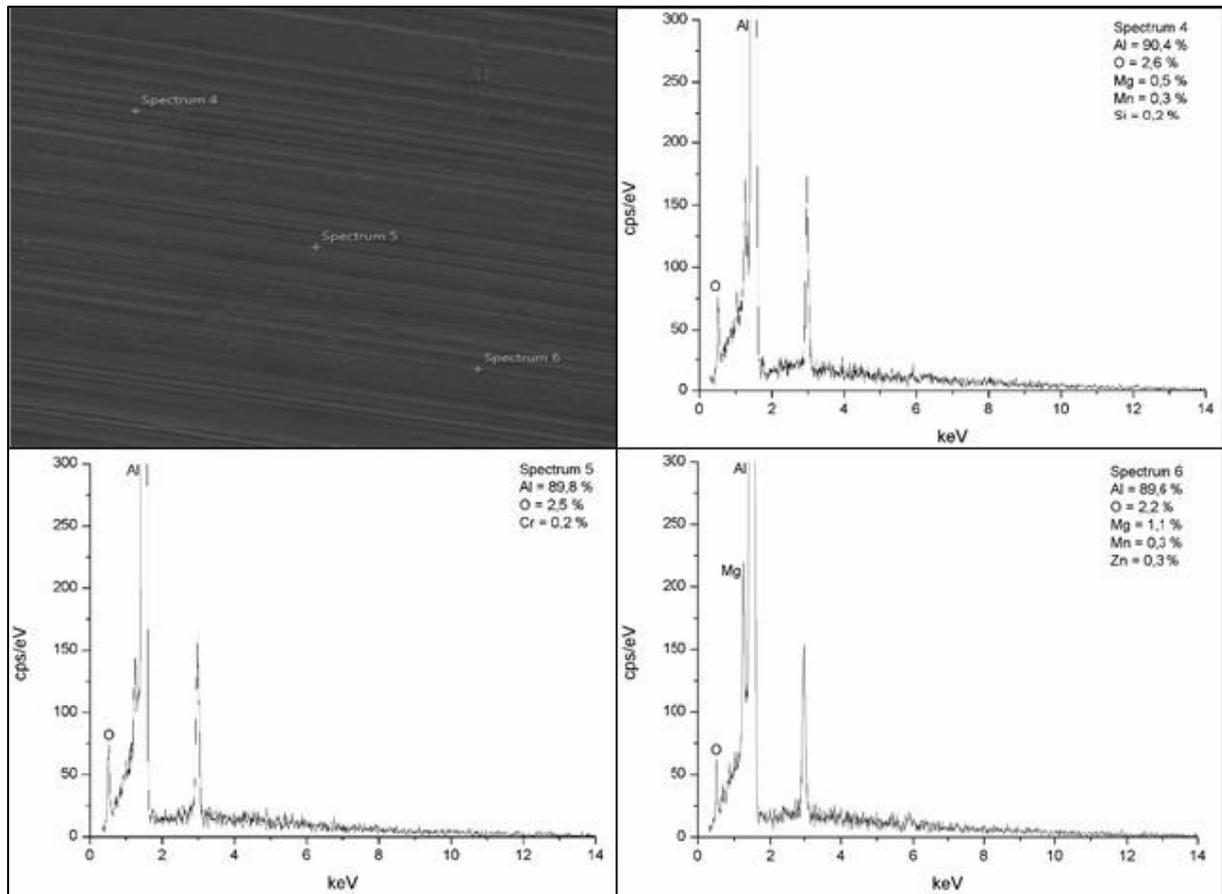
Figura 49 - Imagens de MEV Liga 3105 após ensaio de SSN



Fonte: a autora

A análise por EDS (Figura 50), realizada em diferentes pontos do corpo de prova, detectou a presença de elementos como Mg, Mn, Si, Cr e Zn.

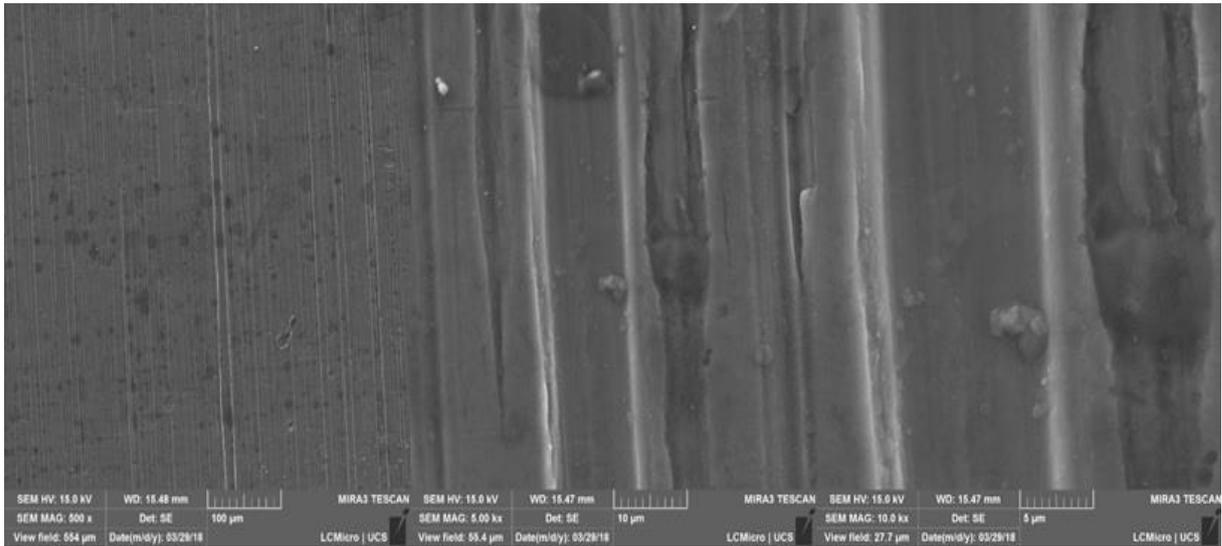
Figura 50 - Espectro de EDS das partículas na liga 3105 após SSN



Fonte: a autora

A Figura 51 mostra a imagem obtida para a liga 5052 após 100 h de exposição à SSN. Constatou-se a presença de uma grande quantidade de manchas escuras de forma arredondada dispersas ao longo da superfície, que, segundo Odenevall *et al.* (1999), estão associadas a hidróxidos metálicos.

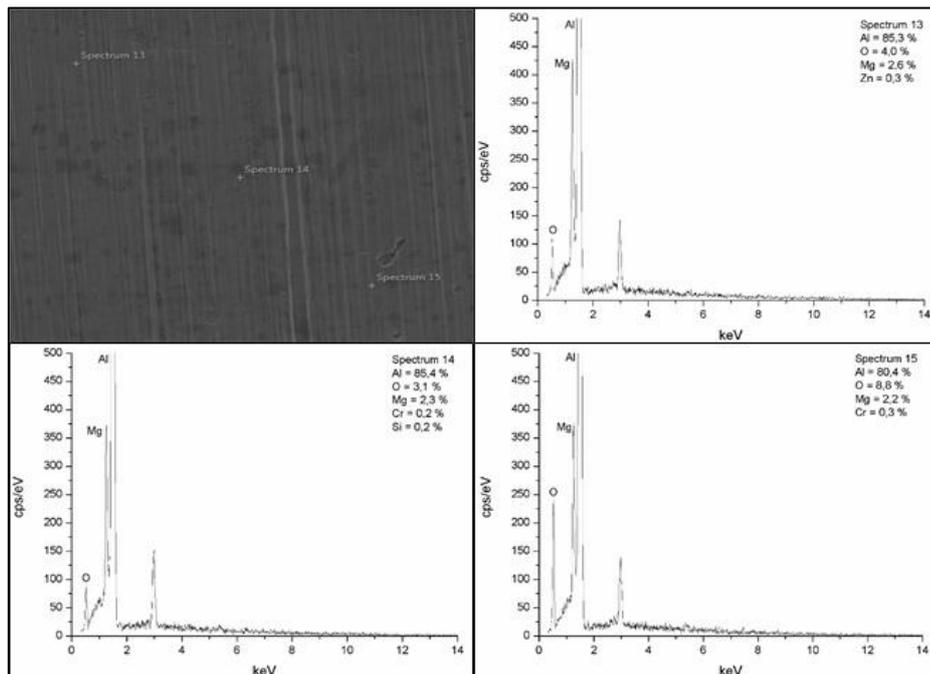
Figura 51 - Representação do MEV Liga 5052 após ensaio SSN



Fonte: a autora

A análise por EDS (Figura 52), realizada em diferentes regiões da superfície, evidenciou a presença de Mg, Cr, Si, Zn e O. A análise realizada sobre uma mancha escura revelou a presença de Si naqueles locais. Nota-se que o elemento Fe, quando detectado, após o ensaio não foi evidenciado para nenhuma das ligas estudadas, enquanto que elementos como o Si e o Zn passaram a ser detectados.

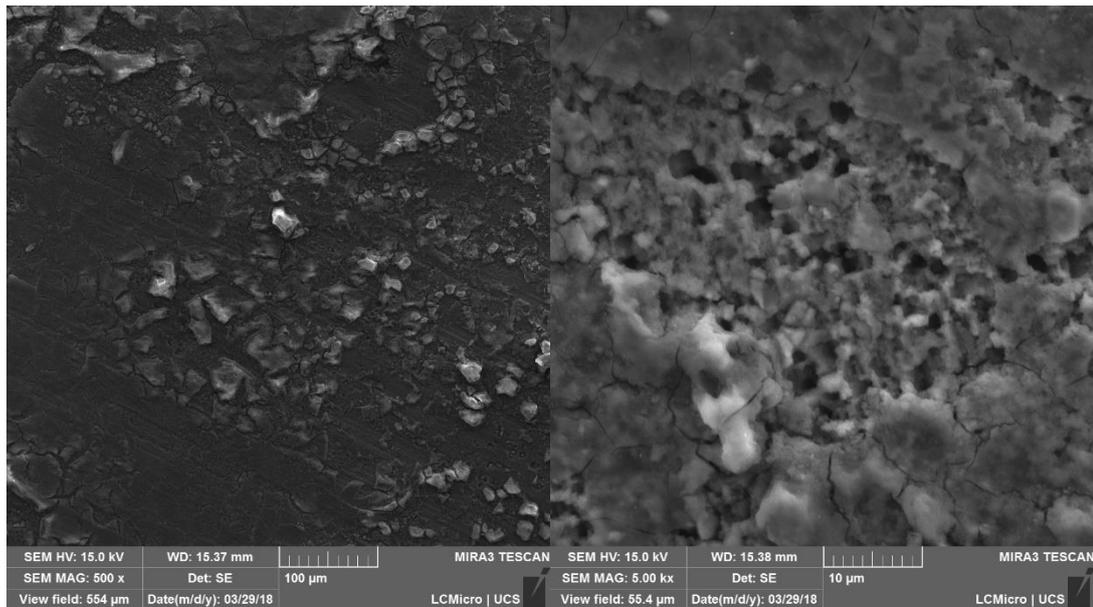
Figura 52 - Espectro de EDS das partículas liga 5052 após SSN



Fonte: a autora

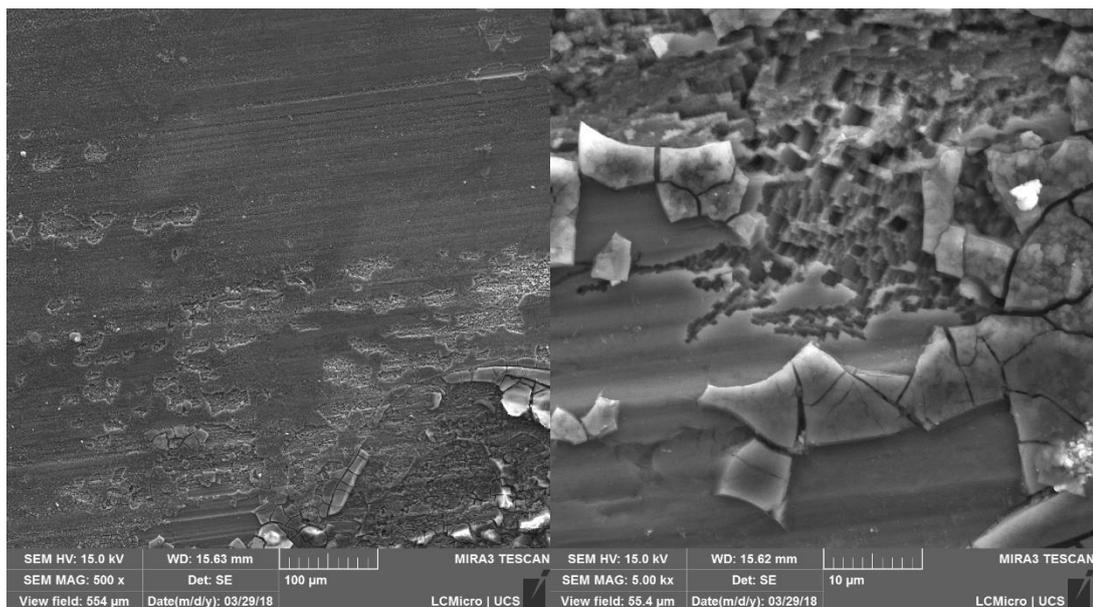
Já nas Figuras 53 e 54 estão representadas imagens de MEV após o ensaio de SSA. Ambos os corpos de prova apresentaram intensa corrosão por pites, grande quantidade de produtos de corrosão branca, bem como, poros, trincas e falhas em toda a superfície, sendo estes em maior escala na liga 3105.

Figura 53 - Imagens de MEV Liga 3105 após ensaio de SSA



Fonte: a autora

Figura 54 - Imagens de MEV Liga 5052 após ensaio de SSA

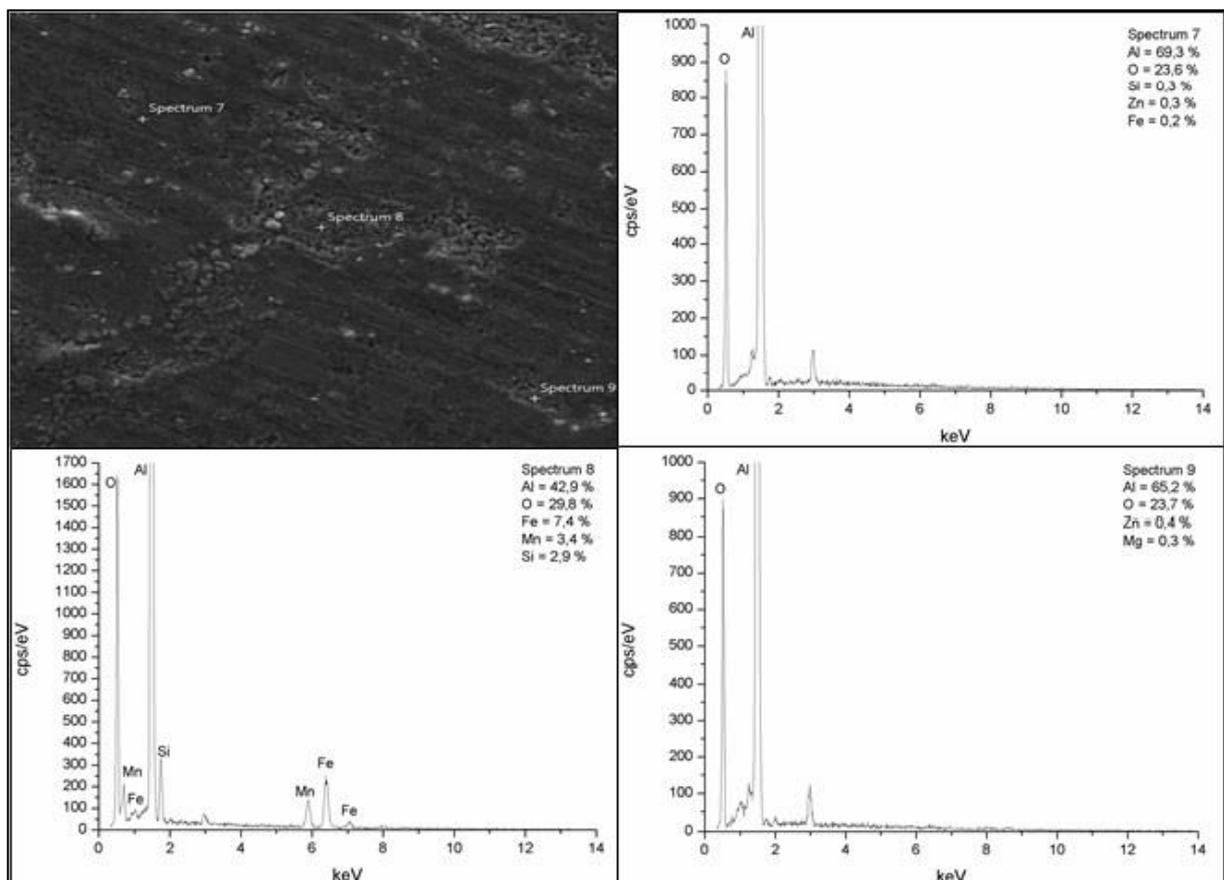


Fonte: a autora

A propagação da corrosão por pites ocorreu horizontalmente, alastrando-se em regiões da superfície formando pequenas “ilhas de pites”. A morfologia dos pites está relacionada com a microestrutura da liga. Na liga 5052, os pites assumiram o formato de um meio-cubo bem definido, com bordas agudas, dando origem a uma cavidade facetada sendo, por isso, denominados de “pites cristalográficos”. Este tipo de pites ocorre tanto em Al puro como em algumas ligas. A propagação destes pites está associada com as orientações dos grãos no substrato. Segundo Zhang et al. (2017), é geralmente aceito que as paredes dos pites compreendidas entre os planos  $\{001\}$  é termodinamicamente mais estável que os planos  $\{011\}$  e  $\{111\}$ , dissolvendo-se mais lentamente em relação a estes. As características microestruturais da liga 3105 deram origem a pites de formato arredondado.

Após exposição de 100 h em SSA foi avaliado o espectro de EDS em diferentes locais da superfície dos corpos de prova. Para a liga 3105 (Figura 55) foi possível identificar os elementos Mn, Mg, Fe, Zn, Si e O.

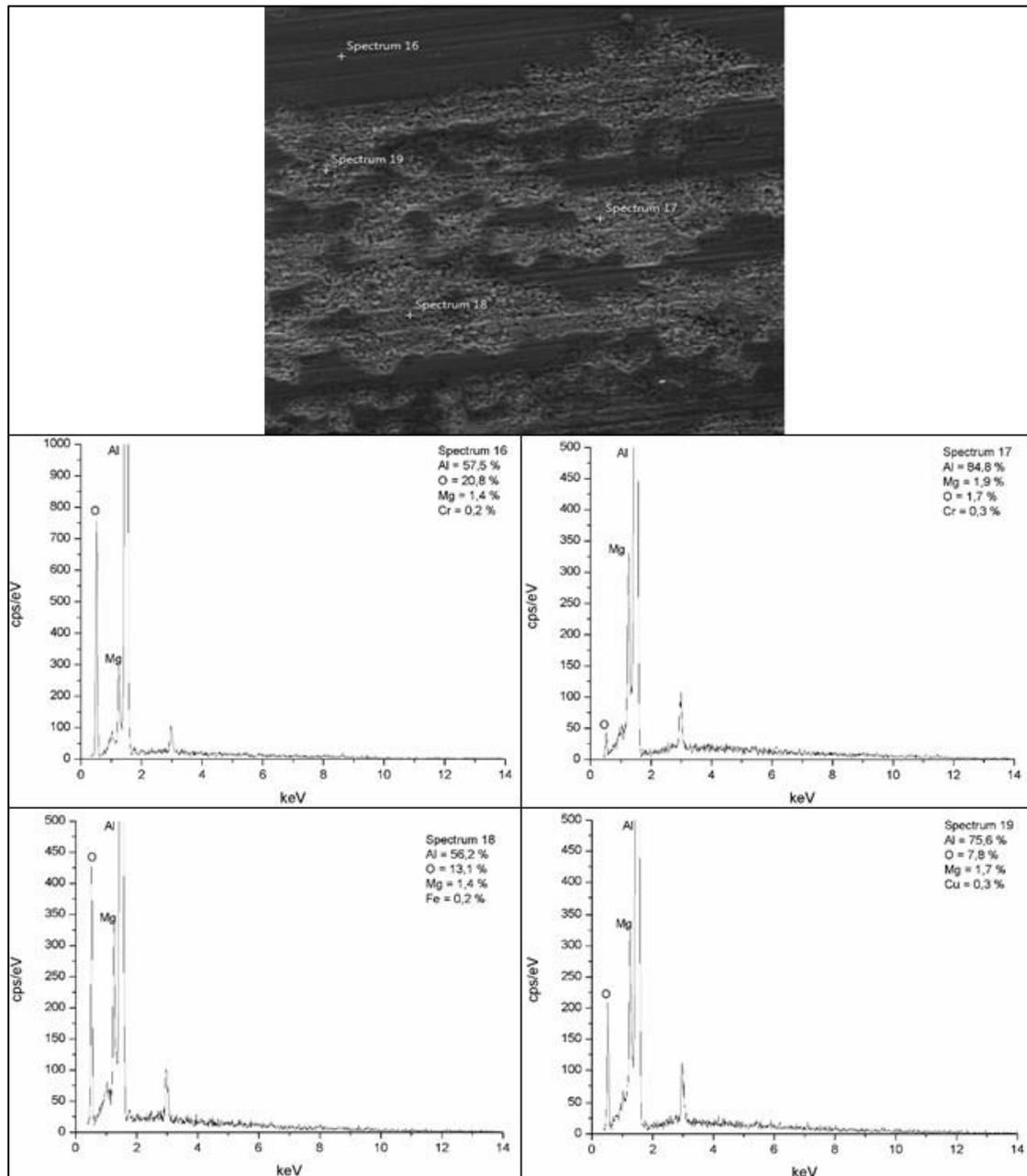
Figura 55 - Imagem de MEV e espectros de EDS das partículas liga 3105 após SSA



Fonte: a autora

Como mostrado na Figura 56, a liga 5052 apresentou os elementos Mg, Cr, Fe, Cu e O. Conforme o local avaliado da superfície houve variações quanto à natureza e quantidade dos elementos detectados, o que deve estar relacionado com os produtos de corrosão formados.

Figura 56 - Imagem de MEV e espectros de EDS das partículas liga 5052 após SSA



Fonte: a autora

É importante salientar que a técnica de EDS permite uma análise semi-quantitativa, de modo que para concentrações baixas (< 1% em massa) aumenta a incerteza, não possibilitando uma quantificação confiável dos elementos identificados.

#### 4.7 INTEMPERISMO NATURAL

No ensaio de intemperismo natural é possível avaliar as características “reais” de desempenho à corrosão a longo prazo. As características do clima e as condições meteorológicas variáveis, próprias de cada região, determinam a corrosividade da atmosfera. Assim, foi calculado o Índice de Brooks (Id) (Equação 5), para verificação do índice de deterioração da atmosfera a partir dos dados meteorológicos das estações experimentais (Tabelas 6 e 7). O resultado é apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 - Índice de deterioração

<b>Estação</b>	<b>Temperatura média (°C)</b>	<b>Umidade relativa média (%)</b>	<b>Pressão Vapor (mbar)</b>	<b>Id</b>	<b>Classificação</b>
Caxias do Sul	19,9	75	23,2	2,3	Pouco agressivo
Hieliah	22,7	79,7	27,6	4,0	Pouco agressivo a agressivo

Fonte: a autora

Da correlação da agressividade do ambiente (valor de Id) com o grau de deterioração pode-se dizer que os ambientes aos quais as amostras foram expostas podem ser classificados pouco agressivos, ocasionando grau de degradação moderado nas ligas de Al. Segundo Pereira (2013), Hernández *et al.* (2011) e Melchers (2010), a tendência inicial da superfície de um metal ser deteriorada depende da temperatura, presença de umidade, de constituintes corrosivos, incidência solar, intensidade, frequência e direção dos ventos e da localização geográfica. Contaminantes corrosivos na atmosfera ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , particulados diversos, etc.) são originados tanto artificialmente como naturalmente e tendem a afetar a vida útil dos metais, porém tais fatores não estão sendo considerados no presente estudo.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados da exposição dos corpos de prova na estação de Caxias do Sul. Conforme os resultados, a liga 3105 apresentou início de leve pites no terceiro mês de exposição e se intensificou até o sexto mês, enquanto a liga 5052 iniciou no quarto mês com pites localizado, que também se intensificou até o sexto mês.

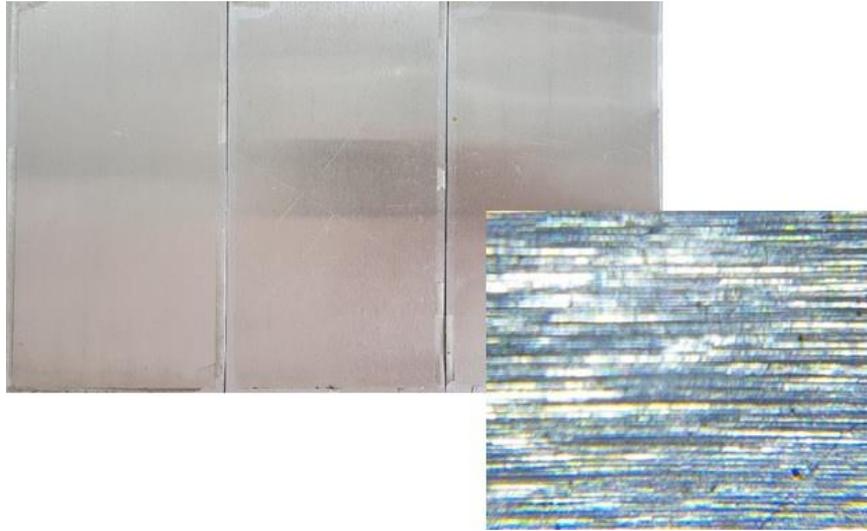
Tabela 20 - Resultado da exposição na cidade de Caxias do Sul-RS

Tempo exposição (avaliação mensal)	Resultado	
	Liga 3105	Liga 5052
1 (out/2017)	Sem alteração	Sem alteração
2 (nov/2017)	Sem alteração	Sem alteração
3 (dez/2017)	Início de leves pites	Sem alteração
4 (jan/2018)	Intensificação de pites (geral)	Início de leves pites (pontuais)
5 (fev/2018)	Intensificação de pites	Intensificação de pites
6 (mar/2018)	Intensificação de pites	Intensificação de pites

Fonte: a autora

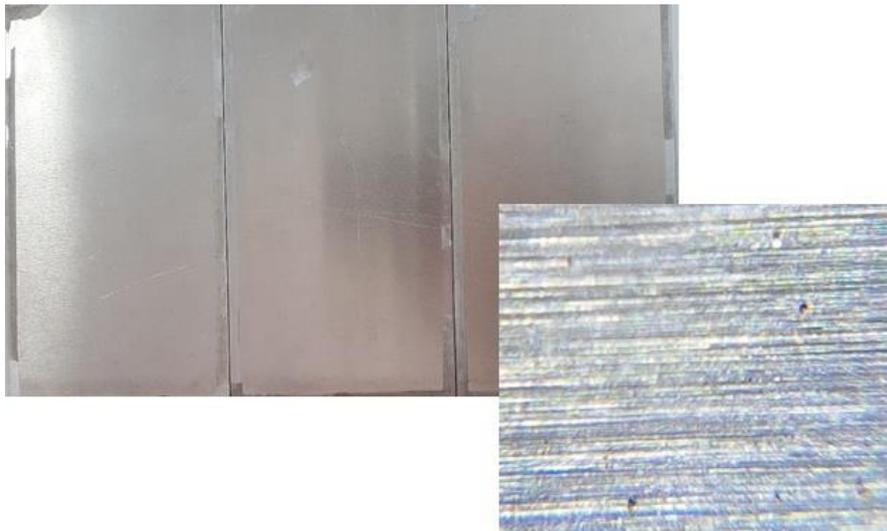
Ao investigar diferentes materiais metálicos (aço, Cu, Zn, Al e aço galvanizado) em quatro subestações de energia elétrica do estado do Rio Grande do Sul, Rieder *et al.* (2009), verificaram que o alumínio, comparado aos demais metais analisados, apresentou as menores velocidades de corrosão e perdas de massa, decorrente da presença de uma fina película de  $Al_2O_3$  formada quando exposto ao ar. Os autores relataram que o processo corrosivo sobre este material, por esta razão, ocorre de forma localizada, com a formação de pites, não se manifestando sobre toda a superfície. Comportamento similar foi observado no presente estudo para ambas as ligas e evidenciado nas Figuras 57 e 58.

Figura 57 - Liga 3105 Intemperismo natural Caxias do Sul-RS, após 6 meses de exposição



Fonte: a autora

Figura 58 - Liga 5052 Intemperismo natural Caxias do Sul-RS, após 6 meses de exposição



Fonte: a autora

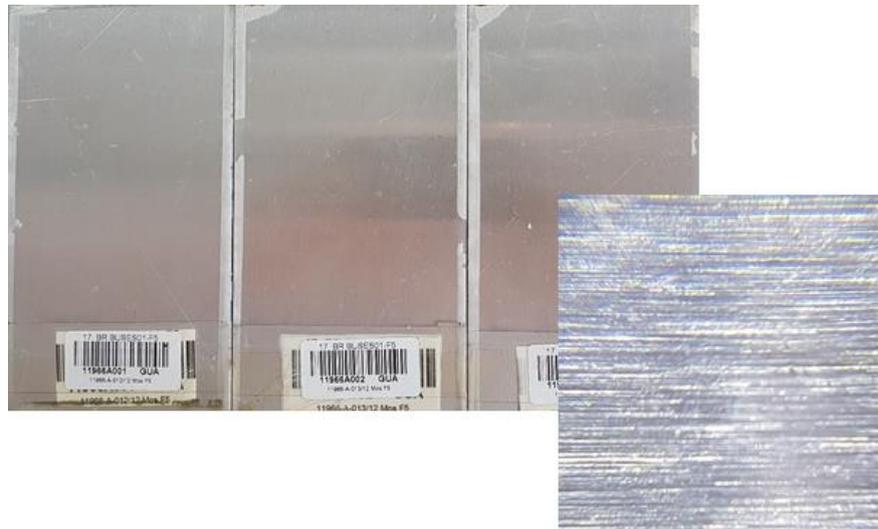
No intemperismo natural realizado na cidade de Hialeah, no Estado da Flórida, foi possível avaliar pequenas manchas nas superfícies da liga 5052 no quarto mês de exposição. Já para liga 3105 não ocorreu alteração, conforme resultado descrito na Tabela 21. É possível avaliar os corpos de prova após 6 meses de exposição nas Figuras 59 e 60.

Tabela 21 - Resultado da exposição na cidade de Hialeah-FL

Tempo exposição (avaliação mensal)	Resultado	
	Liga 3105	Liga 5052
1 (out/2017)	Sem alteração	Sem alteração
2 (nov/2017)	Sem alteração	Sem alteração
3 (dez/2017)	Sem alteração	Sem alteração
4 (jan/2018)	Sem alteração	Início de manchas superficiais
5 (fev/2018)	Sem alteração	Intensificação das manchas
6 (mar/2018)	Sem alteração	Sem alteração

Fonte: a autora

Figura 59 - Liga 3105 Intemperismo natural Hialeah-FL, após 6 meses de exposição



Fonte: a autora

Figura 60 - Liga 5052 Intemperismo natural Hialeah-FL, após 6 meses de exposição



Fonte: a autora

É importante ressaltar que o clima da Flórida é único nos Estados Unidos, considerado subtropical devido ao caminho da corrente do golfo. Este clima é prejudicial para os materiais expostos ao ar livre, com uma combinação de altas temperaturas e altos níveis de radiação solar e umidade. Fontes de umidade no meio ambiente incluem orvalho, chuva, umidade e nos meses de verão, o orvalho da madrugada existe quase todos os dias, combinado com o início do sol e chuvas no final da tarde. Outros fatores como calor, poluentes, tensões e agentes biológicos influenciam no processo corrosivo (AXALTA, 2018).

Considerando que os locais de exposição deste estudo possuem grau de corrosividade aproximado, no caso dos corpos de prova da estação de Hialeah não foram observados pontos de corrosão (pites), mas ocorreram manchas na superfície na liga 5052. Embora o grau de corrosividade destas estações tenha sido enquadrado como “pouco agressivo” pelo Índice de Brooks; é importante enfatizar que outros fatores atmosféricos, como contaminantes, ventos e incidência solar, não considerados na caracterização da atmosfera, tenham contribuído de forma diferenciada para o modo como a corrosão se manifestou nas ligas em estudo. No caso da estação de Caxias do Sul, devido à sua proximidade com uma indústria siderúrgica, a presença de contaminantes na atmosfera pode estar relacionada com a ocorrência de corrosão localizada (pites).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- nos ensaios acelerados, de SSA foi o meio mais agressivo proporcionando ocorrência de corrosão em menor tempo e com maior intensidade que o SSN;
- comparando-se os tratamentos superficiais testados, nanocerâmico, cromo hexavalente e cromo trivalente, o de cromo hexavalente foi o que apresentou melhor desempenho para a liga 5052;
- considerando o mesmo tratamento superficial obteve-se diferentes desempenhos para as ligas de Al. Isto evidencia o forte efeito da microestrutura do metal base no comportamento à corrosão;
- o pH do meio de exposição exerce um forte efeito no desempenho de revestimentos sobre ligas de Al. O efeito deletério do pH ácido foi evidenciado no ensaio de SSA;
- na ausência do íon  $\text{Cl}^-$  (câmara úmida), as ligas apresentaram elevada resistência. Isso demonstra que, além do pH, a presença de contaminantes é fundamental para a determinação da agressividade do meio;
- comparando-se as ligas 3105 e 5052, de um modo geral a liga 3105 apresentou um comportamento inferior à corrosão, devido aos altos teores de Cu e Fe e, conseqüentemente, uma maior densidade de partículas intermetálicas de caráter catódico presentes nesta liga;
- nos ensaios de imersão, o desempenho à corrosão foi inferior nos pHs 3 e 10 para ambas as ligas, sendo que em pH 10 ocorreu a dissolução completa do Al. Os valores de potenciais se mantiveram relativamente constante para todos os meios. Os potenciais mais ativos foram obtidos na solução de NaOH;
- nas curvas de polarização não foi possível constatar a influência do pH nas soluções que contém os íons  $\text{Cl}^-$ . A solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentou menores densidades de correntes, comprovando a baixa agressividade deste meio. O comportamento anódico diferenciado observado na solução de NaOH pode estar associado à oxidação dos intermetálicos presentes;
- na espectroscopia de impedância eletroquímica o comportamento observado para ambas as ligas na maioria dos meios estudados sugere um

comportamento dielétrico do filme passivo existente na superfície e processos de transferência de carga na interface metal/óxido, relacionados à dissolução do metal através dos poros da camada de óxido;

- nas análises de MEV-FEG com EDS foi evidenciado a maior resistência à corrosão da liga 5052 em atmosfera SSN, bem como o forte efeito do pH do meio ocasionando corrosão acentuada em ambas as ligas em atmosfera SSA. Pites cristalográficos foram evidenciados na liga 5052 após SSA e na superfície da liga 3105 produtos de corrosão volumosos foram observados. Conforme o local avaliado da superfície, houve variações quanto à natureza e quantidade dos elementos detectados, o que deve estar relacionado com heterogeneidades microestruturais na superfície.
- as variações de desempenho à corrosão constatadas entre as diferentes estações experimentais de exposição ao Intemperismo Natural estão fortemente relacionadas às condições atmosféricas das localidades. Os contaminantes, por exemplo, podem impactar na agressividade do meio e, conseqüentemente, na corrosão dos materiais expostos.

## 6 CONCLUSÃO

Considerando o exposto anteriormente podemos dizer que a liga 5052 apresentou maior resistência à corrosão nos meios testados em presença ou não de tratamentos superficiais.

Ficou comprovado que o efeito do íon  $\text{Cl}^-$  é importante, porém o fator preponderante do comportamento à corrosão das ligas de Al está relacionado ao pH do meio de exposição, impactando diretamente na eficácia de revestimentos protetores. O pH ácido foi considerado ser mais adequado para a avaliação de sistemas de pintura.

Em relação aos estudos das ligas de Al é importante enfatizar que as particularidades de cada liga relacionadas à sua composição e microestrutura devem ser consideradas na seleção de tratamentos de superfícies e estudos de corrosão.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken, 2011.

\_\_\_\_\_. **ASTM D2247**: Standard practice for testing water resistance of coatings in 100% relative humidity. West Conshohocken, 2011.

\_\_\_\_\_. **ASTM G85**: Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing. West Conshohocken, 2011.

\_\_\_\_\_. **ASTM G7**: Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials. West Conshohocken, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6209**: Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Ensaio não-acelerado. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **NBR 14905**: Alumínio e suas ligas – Tratamento de superfície – Revestimento orgânico de tintas e vernizes – Determinação da resistência à corrosão por exposição à névoa salina acética. Rio de Janeiro, 2007.

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. **Fundamentos e aplicação do alumínio**. São Paulo: ABAL, 2007.

AFSA, Aluminium Federation of South Africa. **Corrosion resistance of aluminium: and protective measures where appropriate**. p 36. South Africa: AFSA, 2011.

ALCÂNTARA, P.M.J. **O comportamento da corrosão sob tensão da liga 7075 - T6 para futuras utilizações em projetos mecânicos**. 2010. 90 p. **Ciências em Engenharia Mecânica**. (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

AOKI, I.V. *et al.* Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. **Electrochimica Acta**. v. 46, p 1871-1878, São Paulo, 2001.

ASSIS, C.M. **Estudo do comportamento de corrosão de ligas de alumínio soldadas por fricção (FSW) utilizando técnicas eletroquímicas globais e locais**. 165 p. Tese (Doutorado em Ciências.) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- Departamento de Engenharia Química . São Paulo, 2017.

AXALTA. **Soverview of outdoor weathering**. Axalta Coating Systems, Hialeah-FL, 2018.

CODARO, E. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. Concurso público de Livre-Docência—[s.l.] Universidade Estadual Paulista Campus de Guaratinguetá-Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, 2006.

DAVIS, J.R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM International, p 784. (ASM specialty handbook) ISBN 087170496X, c1993.

DRONIOU, P. *et al.* Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Organic Finishing**. 2005.

DRONIOU, P. *et al.* Nanoceramic-based conversion. **Focus on powder coatings**. 2006.

DUPONT Performance Coatings. **Tecnologia E-coat**. 53 slides, color., 8 cm x 6 cm, 2011.

FLAMINI, D.O. ; TRUEBA, M. ; TRASATTI, S.P. Aniline-based silane as a primer for corrosion inhibition of aluminium. **Progress in Organic Coatings**, [S.l], v.74, p 302-310, nov 2011.

FERRARI, J.V. **Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-t761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio.** p 209. Tese (Doutorado em Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

FERRARI, R.B. **Caracterização de liga metálica a base de alumínio – magnésio obtida por método convencional após tratamentos termomecânicos visando estruturas microcristalinas.** 85f. Dissertação (Mestrado) – Área Tecnologia Nuclear Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais.** Rio de Janeiro: LTC, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4. ed. p 345. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GHOREISHI, S. *et al.* Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. Irã: **Progress in Organic Coatings**, 2012.

GUSEVA, O.; DEROSE, J.; SCHMUTZ, P. Modelling the early stage time dependence of localised corrosion in aluminium alloys. **Electrochimica Acta**, p 821– 831, 2012.

GUSTAFSSON, S. Corrosion properties of aluminium alloys and surface treated alloys in tap water. **Sapa Technology**, 2011.

HATCH, J.E. **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy.** ASM, Metals Park, USA, 1990.

HERNÁNDEZ, F.J. *et al.* Characterization of the Atmospheric Corrosion of Aluminum in Archipelagic Subtropical Environments. **International Journal of Electrochemical Science.** v. 6, p 6567-6580. Spain, 2011.

HOCH, R. **Manual de pintura industrial:** e elementos de pintura imobiliária profissional. p 271. Porto Alegre: [s.n]. 2005.

HOLZLE, L.R.B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes.** Tese (Doutorado) – Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Curso de Pós Graduação em Química. Porto Alegre, 2005.

HOSFORD, W.F; DUNCAN, J.L. The Aluminum Beverage Can. **Scientific American**, p 48-53, September 1994,

JAFARI, Y.; SHABANI-NOOSHABADI, M.; MEHDI GHOREISHI, S. **Poly(2-chloroaniline) Electropolymerization Coatings on Aluminum Alloy 3105 and Evaluating Their Corrosion Protection Performance.** Irã: Trans Indian Inst Met, 2014.

JORDAN, A. **Microstructure Characterization and Corrosion Properties of Two Recycled Aluminium Alloys AA5050 and AA6011.** p 248. Thesis (Doctor of Philosophy in the Faculty of Science & Engineering) - University of Manchester, 2016.

KHIRECHE, S. *et al.* Corrosion mechanism of Al, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution. **Corrosion Science.** [S.I.] v. 87. p 504-516. Jul 2014.

KRAWIEC, H.; SZKLARZ, Z.; VIGNAL, V. Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution. **Corrosion Science.** [S.I.] v. 65. p 387-396. 2012.

LARSON, M. **New Ideas Come In Cans,** Packaging, p 30-31, April 1993,

LIBERTO, R.N.; MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, N.A. Corrosão por pite em condição erosiva da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe envelhecida a 550°C, em meio contendo sulfato. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração,** São Paulo, v. 9. p 173-181, 2012

LIU, S. *et al.* Protective Performance of Polyaniline-Sulfosalicylic Acid/Epoxy Coating for 5083 Aluminum. **Materials Journal.** v. 11, p 292. China, 2018.

LOCKWOOD, F. *et al.* Communication of Pites Corrosion of 5052 Aluminum Alloy. **Applications of Surface Science**, v. 20. p 339-349. 1985.

LYNDON, J.A. *et al.* Electrochemical behaviour of the b-phase intermetallic (Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) as a function of pH as relevant to corrosion of aluminium–magnesium alloys. **Corrosion Science**. v. 70. p. 290-293. 2013.

MCMURRAY, H.N. *et al.* The kinetics and mechanisms of filiform corrosion on aluminium alloy AA6111. **Electrochimica Acta**. v. 55. p 7843-7852. 2010.

MELCHERS, R. E. **Modelling The Long Term Atmospheric Corrosion Of Aluminium Alloys**. Centre for infrastructure performance and reliability. The University of Newcastle, Australia, 2010.

METALS Handbook. 9th ed. **Metals Park: ASM International**. v.2, p 17-22, 1990.

MONDOLFO, L.F. **Aluminum Alloys: Structure and Properties**. London, 1976.

MORCILLO, M. *et al.* **Corrosión y protección de metales en las atmósferas de iberoamerica: programa CYTED**. p 816. Gráficas Salué: Madrid, 1998.

MOREIRA, E.F. **Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063**. 130f. Dissertação (Mestrado) – Especialização em Química Tecnológica, Núcleo de Materiais Metálicos, Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

MUTOMBO, K.; TOIT, M. **Corrosion Fatigue Behaviour of Aluminium 5083-H111 Welded Using Gas Metal Arc Welding Method**. 10.5772/25991. Africa, 2011.

NISANCIOGLU K. **Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron**. **J. The Electrochemical Society**, v. 137, No. 1, p 69-77, 1990.

NUNES, L.P.; LOBO, A.C.O. **Pintura Industrial na proteção anticorrosiva**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

ODNEVALL, W. *et al.* Characterization of black rust staining of unpassivated 55% Al±Zn alloy coatings. Effect of temperature, pH and wet storage. **Corrosion Science**. [S.l.] v.41. p 2229-2249. Mar 1999.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 2 v. São Paulo: IPT, 1993.

PARDO, A. *et al.* Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. **Corrosion Science**. [S.l.] v. 50. p 823-824. Nov 2007.

PEREIRA, P.A.M. **Investigação do impacto das variáveis climáticas e contaminantes em subestações de energia elétrica da região de Campinas e Baixada Santista e sua correlação matemática utilizando a estrutura neural inteligente**. f. 96. Dissertação (Mestrado) – Engenharia e Ciências dos Materiais e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. Manual de engenharia química. Tradução: Horácio Macedo; Luiza M. Barboza e Paulo Emídio de F. Barbosa. cap. 3, p 50, 5ª ed., Guanabara dois S.A.: Rio de Janeiro, 1980.

PRIYOTOMO, G.; ASTAWA, G.P.N. The Effect of Fe-Enrich Phase on The Pites Corrosion Resistance of Al Alloy In Various Neutral Sodium Chloride Solutions. **International Journal of Science and Engineering**, p 143-149, 2014.

PYUN S.I.; MOON S.M. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 4. p 267-272. 2000.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu Controle**. São Paulo: Hemus, 1988.

REBOUL M.C.; BAROUX B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**. v.3. p 62, 2011.

RIEDER, E.S.I. *et al.* Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS. **Revista Matéria**. v. 14, n. 3, p 1000-1014, Rio de Janeiro, 2009.

RODRIGUEZ, R.M.H.P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. p 134. Tese (Doutorado na Área de Engenharia e Ciência dos Materiais, no Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

ROSA, R.L. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SAJI, S.V.; THOMAS, J. Nanomaterials for corrosion control. **Current Science**. v.92, 2007.

SANTOS, W.I.A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico**. 120 f. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SCAMANS G.M. *et al.* Thermomechanical processing Induced Corrosion of Aluminium Alloy Sheet, **Aluminium Surface Science and Technology 2**, Manchester, p 9, May 2000.

SCAMANS G.M. *et al.* Corrosion of Painted Aluminium Sheet, **Materials Science Forum**, v. 519-521, p 647-654, 2006.

STEELE G.D. Filiform Corrosion on Architectural Aluminium: A Review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.41 Issue: 1, p 8-12,1994

TROMPETTE J.L., *et al.* Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates. **Electrochimica Acta**, v.55, n. 8, p 2901-2910, 2010.

TOMACHUK, C.R.; FREIRE, C.M.A. Alternativas ao cromo hexavalente, de baixo impacto ambiental, para eletrozincados e chapas de Alumínio – Parte 1. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, a. 23, n. 111, p 38-43, 2002.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium**. Elsevier Amsterdam, 2004.

VIANNA, F.D.; RIBEIRO, E.L.; RECKZIEGEL, L.L. **Tratamento térmico T4: solubilização e envelhecimento de ligas AL3,5%Cu**. 16f, 2006.

WEG TINTAS. **Pintura Industrial em Pó DT 13**. Jaraguá do Sul: Weg Tintas, Revisão 3, 2009.

\_\_\_\_\_. **Pintura Industrial com tintas líquidas DT 12**. Guaramirim: Weg Tintas, Revisão 3. 2009.

\_\_\_\_\_. **Pintura Industrial com tintas líquidas DT 12**. Guaramirim: Weg Tintas, Revisão 4. 2013.

WANG, B. *et al.* Effects of cold rolling and heat treatment on microstructure and mechanical properties of AA 5052 aluminum alloy. **Science Direct**. p 2481-2489. China, 2015.

WANG, B. *et al.* Corrosion Behavior of 5A05 Aluminum Alloy in NaCl Solution. **Acta Metallurgica Sinica**. v. 26, p 581-587. China, 2013.

WOLYNEC, S.; WEXLER, S.B.; FENILI, C. **Proteção contra corrosão durante armazenamento e transporte**. 2.ed. São Paulo: IPT; xvi, p 222. ISBN 8509000956, 1997.

WHELAN, M. *et al.* Corrosion inhibitors for anodised aluminium. Irlanda: **Surface & Coatings Technology**, 2013.

ZHANG, J. *et al.* The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. **Journal of Nuclear Materials**. V.384, p. 175-189, 2009.

ZHANG, X. *et al.* Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pites. **Materials Characterization**. v.130, p 230-236, 2017.

ZHAO, J.; FRANKEL, G.S.; MCCREERY, R.L. Corrosion Protection of Untreated AA2024-T3 in Chloride Solution by Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. **Journal Electrochemical Society**, v.145, p 2258, 1998.