

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ANÓDICO DO LATÃO α
COM E SEM ARSÊNIO EM SOLUÇÕES NEUTRAS DE CLORETOS E SULFATOS

TESE

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e dos Materiais -
PPGEMM, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

ROSA MARIA GRINGS

licenciada em física

1978

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.


Orientadora: IDUVIRGES LOURDES MÜLLER

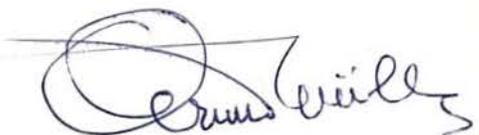
Doutora em Engenharia

Banca Examinadora:

Dra. SILVANA B. WEXLER (FTI - STI - MIC)

Dr. ADÃO MAUTONE (PPGEMM - U.F.R.G.S.)

Dra. IDUVIRGES LOURDES MÜLLER (PPGEMM - U.F.R.G.S.)


Curso de Pós-Graduação

ARNO MÜLLER

Doutor em Engenharia

Coordenador do PPGEMM

Para

MINHA MÃE e

MEUS IRMÃOS

Agradeço:

À Dra. I. LOURDES MÜLLER pela orientação paciente prestada no decorrer do trabalho.

Ao Dr. ADÃO MAUTONE pelo interesse e incentivo.

Ao Dr. ANILDO BRISTOTI pelo auxílio e apoio.

Ao Sr. RUBENS KROEFF pela ajuda na parte fotográfica.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FINEP pelo financiamento parcial deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

CONTEÚDO

	Pág.
Resumo e Synopsis	VIII
Introdução	IX
CAPÍTULO I: CORROSÃO DO LATÃO	
I.1 - Ligas Cobre-Zinco	1
I.2 - Corrosão das Ligas Binárias	3
I.2.1 - Dissolução Simultânea	3
I.2.2 - Dissolução Preferencial ou Seletiva	4
I.3 - Dezincificação	5
I.3.1 - Tipos de Dezincificação	6
I.3.2 - Condições que Favorecem a Dezincificação	8
I.3.3 - Condições que inibem a Dezincificação	9
I.3.4 - Tipos de Latões mais Utilizados	10
I.3.5 - Teorias Propostas para o Mecanismo da Dezincificação	10
I.4 - Fatores que Influem na Corrosão Seletiva	12
I.4.1 - Morfologia da Película	12
I.4.2 - Composição da Liga - Fases Presentes	14
I.4.3 - Causas Eletroquímicas	17
I.5 - Mecanismos Propostos para Explicar a Corrosão Seletiva	18
I.5.1 - Mecanismo da Dissolução - Redeposição	19
I.5.2 - Mecanismo de Difusão em Superfície	21
I.5.3 - Mecanismo de Difusão em Volume	22
I.6 - Métodos Utilizados para Determinar o Mecanismo que Opera no Processo da Dezincificação	25
I.7 - Dezincificação e Outras Formas de Ataque Localizado	34

	Pág.
I.7.1 - Dezincificação e Corrosão sob Tensão	34
I.7.2 - Dezincificação e Corrosão por Pitting	37
I.8 - Inibição do Processo da Dezincificação	38
I.9 - Atuação do Arsênio na Inibição do Latão	39
CAPÍTULO II: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	
II.1 - Material e Equipamento Utilizado	43
II.2 - Métodos Utilizados	49
II.2.1 - Curvas de Polarização	49
II.2.2 - Curvas Cronogalvanométricas	49
II.2.3 - Curvas do Potencial de Corrosão em Função do Tempo	
II.2.4 - Determinação da Corrente de Corrosão	50
II.3 - Resultados	50
II.3.1 - Curvas de Polarização em Cloretos	50
II.3.2 - Ensaio Realizado a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Cloretos	61
II.3.3 - Curvas de Polarização em Sulfatos	74
II.3.4 - Ensaio Realizado a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Sulfatos	79
II.3.5 - Curvas do Potencial de Corrosão em Função do Tempo	83
II.3.6 - Determinação da Corrente de Corrosão pelo Método da Resistência de Polarização	86
CAPÍTULO III: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
III.1 - Curvas de Polarização em Cloretos	98
III.2 - Ensaio a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Cloretos	102

	Pág.
III.3 - Curvas de Polarização em Sulfatos	114
III.4 - Ensaio a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Sulfatos	115
III.5 - Curvas do Potencial de Corrosão em Função do Tempo	118
III.6 - Determinação das Correntes de Corrosão pelo Método da Resistência de Polarização	118
CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES	121
IV.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

Resumo

O comportamento do latão α sem e com arsênio foi estudado em soluções neutras arejadas e desarejadas de NaCl 3% e Na_2SO_4 0,25 M através do levantamento de curvas de polarização potenciostáticas e cronogalvanométricas. As curvas mostraram uma zona aproximadamente linear de pouca dezincificação e uma zona de corrente limite de intensa dezincificação em que o processo é complicado pela formação de espessas películas de óxido no latão sem arsênio e películas negras não identificadas no latão arsenical. Observou-se que uma menor concentração de oxigênio, no meio, interfere no processo da dezincificação no sentido de acelerá-la.

Ensaio a potenciais constantes foram efetuados com o objetivo de avaliar as teorias propostas para o processo de dezincificação. Baseados em observações metalográficas, concluiu-se que, no intervalo de potenciais investigados, a dezincificação não ocorre somente por um dos mecanismos propostos.

Synopsis

The α -brass behavior, with and without addition of arsenic, in neutral solution (in presence and absence of oxygen) of NaCl 3% and Na_2SO_4 0.25 M was studied by anodic potentiostatic polarization and chronogalvanometric curves. The polarization curves showed an approximately linear zone of little dezincification and another zone of limit-current of strong dezincification where the process is complicated by the formation of thick oxide layers on non-arsenical brass and black non-identified layers on the arsenical brass. It was observed that a decrease of oxygen concentration in the medium interferes with the process causing an acceleration of the dezincification.

Constant potential tests were performed with the aim of evaluating the suggested theories of the dezincification process. Based on metallographic observations it was concluded that, in the studied potential ranges, the dezincification does not occur through only one of the suggested mechanisms.

Introdução

As ligas Cu-Zn têm sido alvo de muito interesse devido a suas boas propriedades mecânicas e uma razoável resistência à corrosão. Contudo, sabe-se que as mesmas sofrem, em determinadas condições, uma corrosão seletiva especial, conhecida como dezincagem ou dezincificação*. A adição de pequenas quantidades de arsênio aos latões, porém, tem produzido bons efeitos em inibir a dezincificação.

Com o propósito de verificar a importância do meio e da adição de arsênio ao latão sobre o processo de dezincificação, tentou-se, no presente trabalho, estudar o comportamento anódico do latão α com e sem arsênio escolhendo-se soluções de NaCl 3% e Na_2SO_4 0,25 M como eletrólitos. A influência do oxigênio neste comportamento foi avaliada, realizando-se testes em soluções desarejadas. Numa faixa ampla de potenciais (entre -250 mV e +300 mV) estudou-se o comportamento do latão a fim de testar as opiniões existentes sobre o possível mecanismo da dezincificação: dissolução simultânea de cobre e zinco com posterior redeposição, ou dissolução do zinco exclusiva ou preferencial.

* Por falta de um termo técnico oficial em nosso vocabulário, utilizamos com maior frequência o neologismo dezincificação, de raízes etimológicas no anglo-saxônico. Seria um sinônimo do termo dezincagem, utilizado preferencialmente por outros autores, igualmente destituído de fundamentação lingüística no idioma português.

CAPÍTULO I

CORROSÃO DO LATÃO

I.1 - Ligas Cobre-Zinco

As ligas Cobre-Zinco, cujo diagrama de equilíbrio está reproduzido na figura 1, são geralmente denominadas de latões.

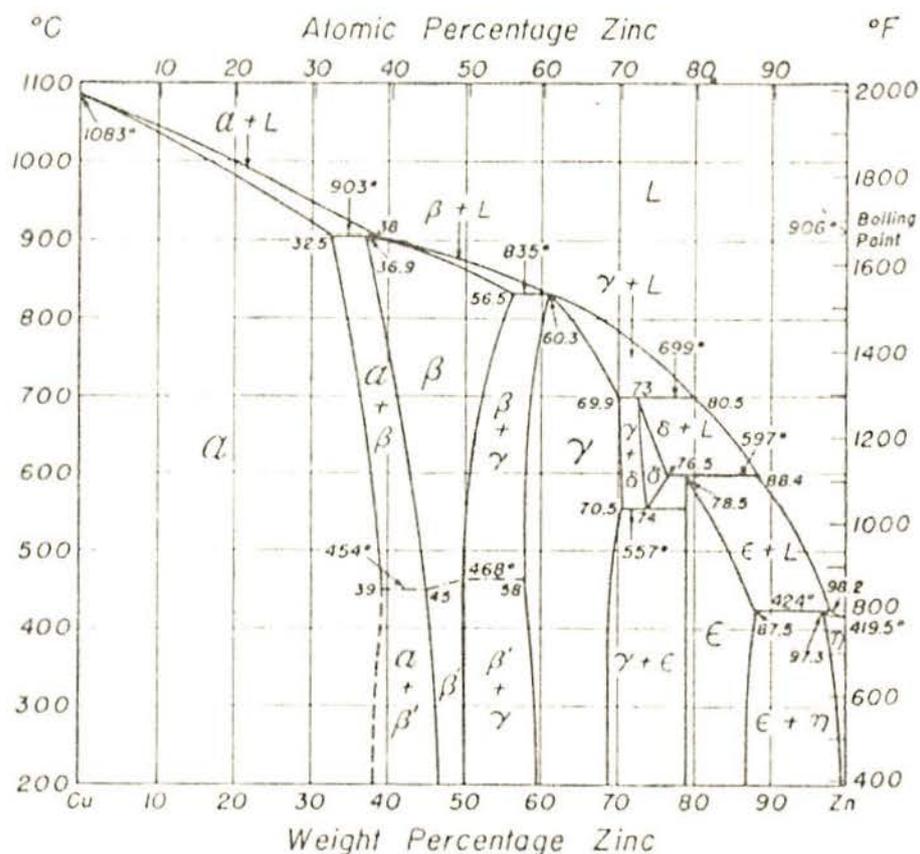


Figura 1 - Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Zn⁽¹⁾

Para um conteúdo até 39% de zinco, a 454°C, o diagrama mostra ligas Cu-Zn homogêneas que são soluções sólidas de subs-

tituição⁽²⁾, nas quais os átomos de zinco (soluto) substituem aleatoriamente os átomos de cobre (solvente), de tal modo que os dois tipos de átomos ocupam a mesma rede. Estas ligas são chamadas de latões α e possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada que é a estrutura cristalina do cobre puro. Suas propriedades físicas e químicas são diferentes das dos metais puros, mas são bem mais semelhantes às do cobre puro.

Acima de 39% de zinco ocorrem as fases intermediárias β , γ e ϵ .

De acordo com Hume-Rothery⁽²⁾ estas fases são também soluções sólidas de substituição, mas o solvente não é o metal puro e sim um "composto eletrônico" em que existe uma relação definida entre o número de elétrons de valência e o número de átomos da liga. Cada fase pode então ser considerada um composto químico, podendo ser representado por uma fórmula química, à qual corresponderá um tipo de rede cristalina específica.

A fase β de razão eletrônica $3/2$ é representada pela fórmula CuZn e possui rede cristalina cúbica de corpo centrado. A fase γ de razão eletrônica $21/13$ é representada por Cu_5Zn_8 e possui rede cristalina cúbica complexa. No caso da fase ϵ a razão eletrônica é $7/4$, sendo representada pelo composto CuZn_3 e a rede cristalina é hexagonal compacta.

O latão β é uma liga que possui alta dureza, baixa plasticidade⁽³⁾, estrutura desordenada a temperaturas mais elevadas, e para temperaturas abaixo de aproximadamente 450°C possui uma estrutura ordenada então chamada de β' . A fase possui, conforme mostra o diagrama, uma faixa ampla de solubilidade a altas temperaturas, mas se decompõe à medida que a temperatura decresce, quando cristais da fase α ou γ começam a precipitar dando origem aos latões bifásicos⁽⁴⁾.

Os latões $\alpha + \beta$ possuem grãos com estrutura α (fase plástica) e outros com estrutura β (fase frágil) apresentando maior resistência mecânica que os latões α ⁽³⁾.

A fase γ é ainda mais frágil que a β e por isso os latões γ são pouco utilizados.

Em geral, os latões com mais de 45% em Zn não tem utilidade prática devido a sua fragilidade ⁽³⁾.

Os latões utilizados na prática na temperatura ambiente consistem unicamente de fase α ou $\alpha + \beta'$ ⁽⁴⁾.

I.2 - Corrosão das Ligas Binárias

A dissolução das ligas binárias, quando em um meio corrosivo, pode-se dar por um dos processos ⁽⁵⁾:

- a - Dissolução simultânea dos componentes metálicos da liga, ou
- b - Dissolução preferencial do metal menos nobre da liga com acúmulo do mais nobre na superfície.

O segundo processo é conhecido como dissolução preferencial ou seletiva.

I.2.1 - Dissolução Simultânea

A dissolução simultânea se dá, como no caso de um metal puro, pela remoção consecutiva de camadas atômicas, ou seja, os componentes metálicos da liga se dissolvem estequiometricamente. Este processo pode ocorrer somente se o potencial de equilíbrio da liga na solução for bem superior ao potencial de equilíbrio do componente mais nobre na mesma solução.

Neste caso, não havendo interferência entre as rea-

ções anódicas de dissolução dos componentes metálicos da liga, não se verificará o acúmulo do componente mais nobre nas camadas atômicas superficiais. Pickering e Byrne⁽⁶⁾ associam a ausência da camada porosa de cobre sobre o latão α na dissolução anódica em solução de sulfato (pH = 5) para potenciais maiores de +200 mV_(ENH), com o processo de dissolução simultânea. Por outro lado, como o componente de maior atividade tende a dissolver mais rapidamente que o menos ativo, a reação de dissolução do elemento mais nobre pode ser a reação que controla o processo, resultando um enriquecimento superficial no elemento mais nobre e uma gradual redução na velocidade de dissolução da liga. No caso do latão α , o processo mais lento seria a oxidação dos íons cuprosos a íons cúpricos na superfície metálica⁽⁷⁾, em virtude disto pode ocorrer o enriquecimento em cobre da camada atômica da superfície.

I.2.2 - Dissolução Preferencial ou Seletiva

A dissolução preferencial ou seletiva é o processo em que apenas o elemento menos nobre da liga se dissolve ou ambos os componentes da liga se dissolvem, mas sendo a relação de dissolução entre os elementos menos nobre/mais nobre muito maior que a razão atômica na liga. Este processo pode ocorrer quando o potencial de equilíbrio da liga na solução for maior que o do componente menos nobre e menor que o do componente mais nobre. Neste caso, sempre se verificará o enriquecimento da superfície no elemento mais nobre. A camada rica no elemento mais nobre pode ser residual se o processo de dissolução ocorrer, principalmente, pela difusão do elemento menos nobre, ou redepositada se for atingida uma determinada concentração de íons do elemen

to mais nobre próximo a superfície da liga e houver condições para a redeposição.

Pickering e Byrne⁽⁶⁾ consideram a formação da camada porosa de cobre no latão ϵ ($E = -455 \text{ mV}_{(ENH)}$) e γ ($E = 500 \text{ mV}_{(ENH)}$) durante a dissolução anódica em solução de sulfato ($\text{pH} = 5$) pela difusão do Zn à superfície como mecanismo controlador durante todo o processo da dissolução, semelhante a formação das camadas porosas durante a dissolução anódica preferencial do Cu das ligas Cu-Au em condições similares.

Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ realizaram testes com amostras de latão α em solução 0,1 M de Cloreto ($\text{pH} = 4$) entre os potenciais de $+0,150 \text{ V}_{(ENH)}$ e $+0,050 \text{ V}_{(ENH)}$. Os testes realizados sem agitação produziram amostras com camada dezincada, a qual se formaria pelo processo da redeposição. Os mesmos testes efetuados com agitação não produziram dezincagem, pois os íons cobre seriam arrastados para longe da superfície da amostra.

I.3 - Dezincificação

Para alguns sistemas de ligas foram criados termos específicos^{(9) (10)} que se referem ao processo de dissolução preferencial do metal menos nobre. Tal é o caso de termos como: dealuminização (significando dissolução preferencial do Al, principalmente em ligas Cu-Al), deniquelado (dissolução preferencial do Ni em ligas Cu-Ni) e também dezincificação ou dezincagem (dissolução preferencial do Zn nos latões).

Embora estes termos estejam vinculados ao processo de corrosão seletiva, no caso da dezincificação existem dúvidas a respeito do processo que efetivamente opera. Já em 1919 Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ acham possível que a verdadeira corrosão

seletiva dos latões pode não ocorrer.

A formação de uma "esponja porosa" de cobre sobre a superfície do latão no processo corrosivo diminui seriamente sua resistência às tensões e sua ductilidade. A liga corroida mantém sua forma original e pode parecer não danificada, exceto pela variação de cor da superfície^{(12),(13)} (avermelhada ou escura). Isto implica em graves problemas no uso prático destas ligas, como em tubulações de sistemas de refrigeração ou aquecimento e em equipamentos de navegação.

I.3.1 - Tipos de Dezincificação

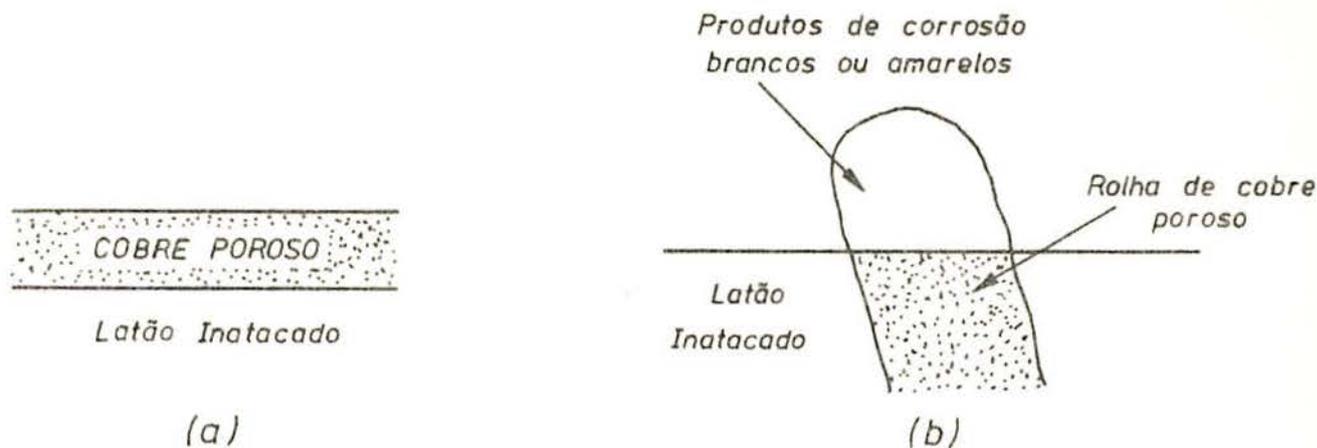
Na literatura sobre o assunto^{(9),(12),(13),(14),(15)}, em geral, dois casos de dezincificação (figura 2) são citados:

a - tipo camada

b - tipo rolha ("plug type")

a - A Dezincificação do tipo camada é distribuída uniformemente sobre toda a superfície exposta. Ocorre mais frequentemente nos latões de maior conteúdo em zinco e em meios ácidos.

b - A dezincificação do tipo rolha é localizada em pontos específicos, sendo que o resto do metal não sofre corrosão apreciável. É mais perniciosa porque as porções dezincificadas são fracas, permeáveis e porosas o que provoca rápida perfuração, semelhante ao ataque por pite ("Pitting"). Este tipo ocorre comumente em latões de menor conteúdo em zinco e em condições neutras, alcalinas e levemente ácidas.



(a)
 (b)
 Figura 2 - Dezincificação: a) tipo camada;
 b) tipo rolha⁽¹²⁾

Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ observaram dezincificação em amostras de latão 70:30 em água do mar, a temperatura ambiente e a 50°C. Segundo eles, inicialmente há a formação de um filme, provavelmente óxido cuproso e hidróxido de zinco, sobre toda a superfície da amostra. (Isto devido à oxidação de ambos Cu e Zn a partir da liga). Os constituintes deste filme dissolvem e reagem com os sais e o oxigênio em solução formando carbonatos e cloretos básicos. Porém, a formação de sais básicos, principalmente devido à baixa solubilidade do óxido de cobre, é mais lenta que o ataque oxidante que se dá no metal e então a espessura da camada de óxido cresce gradualmente e se torna rica em cobre. A maior parte de cobre nas camadas de óxido seria, porém, redepositada. A presença de rolhas de cobre se daria somente em condições especiais, quando o hidróxido de zinco, que poderia ter permanecido no filme ou ser depositado sobre ele, se converte, em certos pontos, em sais básicos (carbonato e cloreto) formando uma membrana semi-permeável evitando a dissolução do cobre. Este processo ocorreria preferencialmente em condições de maiores temperaturas e sem agitação.

Bengough e May⁽¹⁶⁾ em seus testes com latão 70:30 em

água do mar ou cloreto de sódio diluído a 50°C sempre encontraram cobre metálico como um dos produtos de corrosão. Eles observaram que a ação frequentemente inicia em pontos escuros que parecem poros no metal ou onde ocorre a formação de bolhas no filme de produtos de corrosão, formado nos primeiros estágios do ataque. A partir destes poros ou bolhas, um líquido claro, que supõem ser cloreto de zinco, se espalha por baixo das camadas externas do filme. De início o latão se conserva brilhante e amarelo, mas a medida que o líquido se cristaliza, tornando-se mais espesso e opaco, finos cristais de cobre se depositam. Desta forma se inicia uma rolha ou camada de cobre, dependendo do suprimento de oxigênio aos sítios reativos. Se a camada é suficientemente espessa para barrar a chegada de oxigênio na superfície do metal e porosa na interface metal-filme, de modo a permitir facilmente a difusão de cloretos de cobre a partir do metal, então o depósito metálico de cobre se espalharia na forma de uma camada porosa. Por outro lado, se a película consiste principalmente de oxi-sal de zinco, impermeável ao oxigênio, na forma de bolhas na boca dos poros ou concentrado em outros pontos específicos, então a ação é localizada, ocorrendo a formação de rolhas de cobre poroso. Observaram que as rolhas de cobre poroso sempre contém algum óxido cuproso, o qual indica baixa penetração de oxigênio, e a formação de cloreto cúprico próximo ao sítio ativo.

I.3.2 - Condições que favorecem a Dezincificação

Os fatores comumente indicados como aceleradores do processo de dezincificação são:

- Aumento do conteúdo de Zn na liga ^{(9), (10), (12), (13), (14)}

- Aumento da temperatura ^{(9), (10), (12), (14)}.
- Meios ácidos ^{(12), (13)} ou fortemente alcalinos ⁽¹⁰⁾.
- Soluções contendo íons cobre e cloretos; Lucey ⁽¹⁷⁾ e Falleiros e Pieske ⁽¹⁸⁾ utilizaram respectivamente soluções de cloreto cuproso e cloreto de Níquel para produzir dezincificação rápida.
- Meios estáticos (pouca ou nenhuma agitação) ^{(9), (10), (12)}.
- Condições de baixo grau de aeração como em frestas ou debaixo de camadas de produtos de corrosão ou de pósitos de produtos estranhos como areia, lama, detritos ^{(9), (10), (14)}.
- Atmosferas industriais e marinhas ⁽¹⁰⁾.

I.3.3 - Condições que Inibem a Dezincificação

O processo de dezincificação pode ser reduzido por:

- Decréscimo do conteúdo de zinco na liga. Latões contendo mais de 85% de cobre são praticamente imunes ao fenômeno ^{(9), (12), (13)}.
- Adição de um elemento de liga. Nos latões α comumente é adicionado uma pequena quantidade de arsênio, antimônio, estanho ou fósforo ^{(9), (10), (12)}, sendo o arsênio mais usado pela sua eficiência. Na prática os latões α contendo arsênio são considerados imunes à dezincificação.

No caso dos latões β e dos latões bifásicos que contém a fase β , não é conhecido nenhum ligante que seja eficiente ⁽¹⁴⁾. A adição de estanho, alumínio, ferro ou manganês tor

nam os mesmos bastante resistentes à dezincificação, mas não imunes à ela.

I.3.4 - Tipos de Latões mais Utilizados

Muntz Metal - 60% Cu, 40% Zn, usado em sistemas de condensadores que empregam água doce como refrigeração. Suscetíveis à dezincificação localizada^{(12), (13)}.

Bronze ao Manganês - composição similar à liga anterior, contendo cerca de 1% de cada: estanho, ferro e chumbo, mais 0,2 a 0,5% de manganês. Bastante usado em atmosferas marinhas^{(10), (12)}.

Latão amarelo sem inibidor - 70% Cu, 30% Zn. Possui diversas aplicações em que é necessária fácil usinagem. É bastante susceptível à corrosão localizada^{(10), (13)}.

Latão do almirantado - 71% Cu, 28% Zn, 1% Sn mais 0,03 a 0,05% de arsênio, antimônio ou fósforo. Possui boa resistência à dezincificação^{(10), (12), (13)}.

Latão Naval - 60% Cu, 39% Zn, 1% Sn, 0,04 % As. Usado em canalizações e equipamentos para barcos^{(10), (12)}.

Latão vermelho - 85% Cu, 15% Zn, é relativamente imune à dezincificação, mas não ao ataque por impingidelas^{(12), (13)}.

Latão ao alumínio não inibido - 76% Cu, 22% Zn, 2% Al. É susceptível ao ataque localizado⁽¹²⁾.

Latão ao alumínio arsenical - 76% Cu, 22% Zn, 2% Al, 0,05% As. Bastante resistente à dezincificação⁽¹²⁾.

I.3.5 - Teorias Propostas Para o Mecanismo da Dezincificação

Na literatura^{(9), (10), (12), (13), (14), (15)} sempre duas

teorias possíveis para o mecanismo da dezincificação são citadas:

a - Teoria do cobre residual

b - Teoria do cobre redepositado

a - A teoria do cobre residual propõe a corrosão seletiva do zinco. O zinco seria removido por ação anódica deixando vacâncias na estrutura cristalina do latão. Um forte argumento contra esta teoria é que seria impossível uma dezincificação apreciável por este processo somente, devido a dificuldade de difusão da solução e dos íons através de um labirinto de vacâncias. Muitos pesquisadores acreditam que este mecanismo seja importante no início^{(12), (15)}. A ação parece ter início em pontos anormalmente ricos em zinco, tal como os contornos de grão onde pode haver pontos de fase β , presentes mesmo no caso dos latões α . É difícil, porém, segundo muitos, admitir que este tipo de mecanismo subsista depois das primeiras camadas atômicas do latão terem dezincificado. Este mecanismo, entretanto, explicaria o aspecto rugoso ou a porosidade do cobre sobre o metal.

b - A teoria do cobre redepositado propõe a passagem de ambos constituintes da liga para a solução. Depois de ser alcançada uma concentração suficiente de íons cobre frente à interface solução-latão, daria-se a redeposição do cobre sobre a superfície metálica. Um forte argumento contra este mecanismo é que seria difícil os íons cobre redeposi-

tar exatamente na mesma orientação que na liga e, ao mesmo tempo, formar uma estrutura porosa, já que existem trabalhos que mostram possuir a zona dezincificada estrutura de maclas concordantes com a estrutura do latão original, como o de Polushkin e Shuldener citado por Lucey⁽¹⁷⁾.

A maioria dos investigadores apoiam uma ou outra destas teorias. Há, porém, os que apoiam a idéia de que ambos os mecanismos podem atuar simultaneamente em situações específicas⁽⁸⁾.

I.4 - Fatores que Influem na Corrosão Seletiva

I.4.1 - Morfologia da Película

A morfologia da película de metal mais nobre que vai se formando pode ter um efeito importante na cinética de dissolução. Pode retardá-la quando se formam produtos reativos que precipitam originando um filme superficial protetor que impede o acesso de íons agressivos, e pode acelerá-la quando é porosa e não forma esta capa protetora, pois neste caso sendo a área de contato com eletrólito na camada porosa efetivamente maior que da liga na interface da corrosão, pode atuar como cátodo ativo no processo de corrosão liga-elemento mais nobre-eletrólito.

Pickering⁽¹⁹⁾ verificou que nos primeiros estágios da dissolução das ligas Cu-Au, a superfície é essencialmente plana. Em estágios posteriores da dissolução ocorre ampla rugosidade, ocasionando uma película porosa e aumentando a área da su-

perfície em contato com o eletrólito. Pickering toma este fato em favor de sua teoria da interdifusão, baseado na teoria de Harrison e Wagner, segundo a qual, uma superfície plana é instável, isto é, perturbações na superfície tendem a aumentar quando a dissolução de um dos componentes de uma liga binária ocorre via interdifusão dos metais.

Pickering⁽⁶⁾ conclui que a formação das camadas porosas obtidas durante a dissolução anódica do latão ϵ e γ em sulfato (pH = 5) é semelhante à formação das camadas porosas durante a dissolução preferencial do Cu a partir de ligas Cu-Au sob condições similares. Entende que a porosidade é devida a rugosidade da superfície. Se a difusão do zinco para a superfície controla todo o processo de dissolução das ligas Cu-Zn, uma superfície plana é instável de acordo com Harrison e Wagner, de modo que rugosidade superficial e subsequente porosidade podem ser estabelecidos. Para a dissolução do latão α no mesmo meio e a potenciais mais elevados que 100 mV_(ENH), Pickering observou que a camada porosa usualmente não se forma, ocorrendo então o processo de corrosão simultânea. Para potenciais maiores que 300 mV_(ENH) observou um filme, identificado pela análise de difração de raios-X como Cu₂O.

Heidersbach e Verinck⁽⁸⁾ atribuem a irregularidade na velocidade de dissolução do cobre no processo de corrosão do latão α em HCl 5N a 90, 35°C e circuito aberto, pelo menos em parte, aos efeitos da morfologia da superfície esponjosa dezincificada.

Em um trabalho posterior, Pickering e Byrne⁽²⁰⁾ observam as variações da película em função do potencial na dissolução anódica de ligas Cu-Au em soluções de sulfato. Para potenciais inferiores ao potencial crítico da liga (potencial acima

do potencial de corrosão da liga para o qual a corrente aumenta bruscamente) forma-se uma camada pobre em cobre, pouco rugosa, sendo a superfície em contato com o eletrólito plana e a área constante, limitando a velocidade de difusão do cobre através da mesma. A medida que o potencial aumenta, a camada pobre em Cu aumenta e se torna mais rugosa. Então a potenciais maiores que o potencial crítico, a área superficial cresce continuamente com o tempo (devido ao aumento da rugosidade) resultando uma distância média de interdifusão constante na liga, na interface de avanço liga - eletrólito (figura 3), permitindo uma dissolução contínua do cobre.

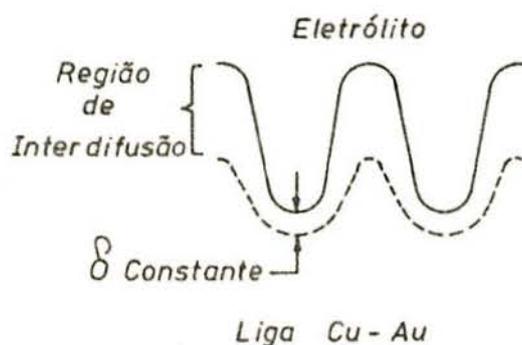


Figura 3 - Esquema para a situação possível durante a dissolução anódica do Cu para $E > E_C$ (20).

I.4.2 - Composição da Liga - Fases Presentes

Heidersbach e Verinck⁽⁸⁾ determinaram a quantidade de cobre e zinco dissolvida em função do tempo nos latões α e β em ácido clorídrico a circuito aberto através de análise química das soluções. Segundo eles, não há dúvidas de que, pelo menos algum cobre entra para a solução de ambos os latões. Determinaram o coeficiente de dezincificação introduzido por Marshakov e colaboradores e definido pela equação:

$$z = \frac{(\text{Zn/Cu}) \text{ solução}}{(\text{Zn/Cu}) \text{ liga}}$$

Este coeficiente indica a relação entre a razão Zn/Cu na solução e na liga. Ao contrário de Marshak²⁰ que encontrou um coeficiente de dezincificação infinito para o latão β , Heidersbach e Verinck encontraram um valor finito mas 50 vezes maior que o obtido para o latão α ($Z_{\alpha} \cong 1,4$).

Pickering⁽²¹⁾ verificou em exames metalográficos do latão bifásico ($\epsilon+\eta$), depois de sofrer dissolução em CH_3COOH 0,1 N + CH_3COONa 0,1 N durante 15 horas, que a fase dispersa η se dissolveu mais rapidamente que a matriz (fase ϵ). Observou uma primeira camada na qual as duas fases foram atacadas e uma segunda camada em que apenas a fase η foi atacada, provavelmente através de interconexões com a fase η originalmente na superfície.

Segundo este mesmo autor, a análise química dos eletrólitos não mostrou nem traços de cobre depois da dissolução do latão ϵ para densidades de correntes entre 1 e 5 mA/cm^2 , e após a dissolução do latão γ revelou somente uma pequena quantidade de cobre mesmo para o caso de corrente mais elevadas de 5 mA/cm^2 . Isto indica, neste caso, forte dissolução preferencial para ambos os latões.

Din, Hosary e Gawish⁽²²⁾ estudaram a dissolução do cobre, zinco e suas ligas em meios ácidos utilizando a técnica termométrica. Encontraram que a velocidade de dissolução dos diferentes materiais cresce na ordem:

$\text{Cu} < \text{liga I (70,5\% Cu)} < \text{liga III (58\% Cu)} < \text{liga II (62\% Cu)} < \text{Zn}$

Nas curvas termométricas (temperatura da solução em função do tempo) para a liga I observaram uma irregularidade que demonstraram ser devido ao ataque preferencial do componente zinco da liga. Nas curvas para as ligas II e III, apesar de conter mais zinco, não verificaram tal irregularidade; demonstraram, porém, que neste caso também se dá a dissolução preferencial do Zn, e explicam que o calor envolvido no ataque inicial ao componente Zn seria alto suficiente para ativar a dissolução simultânea do cobre, e o efeito nas curvas seria mascarado.

Din e Wahab⁽²³⁾ realizaram curvas de polarização cíclicas galvanostáticas, anódicas e catódicas, do potencial em função do tempo para latões em soluções alcalinas de diferentes concentrações. O comportamento anódico das primeiras três ligas com 15,9; 46,8 e 50,5% Zn, é semelhante ao do cobre puro. Antes da evolução do O_2 aparecem uma série de patamares, atribuídos à formação respectivamente de Cu_2O , $Cu(OH)_2$, $HCuO_2^-$ e Cu_2O_3 , não se verificando a oxidação do Zn; esta entretanto foi detectada no decaimento catódico. Na quarta liga, com 85,9% Zn ($\epsilon+\eta$), em soluções alcalinas concentradas, ocorre primeiro a oxidação do Zn e depois a do cobre da liga. Em NaOH 0,1 N, a mesma liga comporta-se como se fosse zinco puro. Pela determinação das densidades de corrente crítica para a passivação do Cu, Zn e as quatro ligas em Na_2SO_4 0,1 M, classificaram a susceptibilidade dos materiais à dissolução eletroquímica na seguinte ordem crescente:

Latão α (84,12% Cu) < latão $\beta'+\gamma$ (49,55% Cu) < Cu < latão $\alpha+\beta'$
(53,15% Cu) < latão $\epsilon+\eta$ (14,13% Cu) < Zn

I.4.3 - Causas Eletroquímicas

Segundo Pickering e Wagner⁽⁵⁾, para que uma liga binária sofra corrosão seletiva é necessário que a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos dois constituintes metálicos no eletrólito seja suficientemente grande, isto é, algumas vezes maior que $\frac{R \cdot T}{F}$, e que o potencial de dissolução da liga seja maior do que o do metal menos nobre e significativamente mais baixo do que o do metal mais nobre.

Pickering e Byrne⁽²⁰⁾,⁽⁶⁾ trabalhando com ligas Cu-Au e Cu-Zn de diversas composições em sulfatos, verificam que existe um potencial mais nobre que o potencial de corrosão da liga, ao qual denominaram de potencial crítico, para o qual a densidade de corrente aumenta bruscamente. Em ambos os sistemas este potencial crítico varia com a composição das ligas, sendo que se torna cada vez mais positivo a medida que aumenta a quantidade do elemento mais nobre na liga, isto é, o ouro (nas ligas Cu-Au) e o Cu (nas ligas Cu-Zn). No caso do latão os valores para os potenciais críticos foram: -950; 0,00 e + 100 mV_(ENH) para latões ϵ , γ e α respectivamente.

Pickering⁽⁶⁾ observou que o potencial para o qual o Cu começa a dissolver nos latões γ e α (para o latão ϵ não houve dissolução de cobre, pois os potenciais investigados estavam bem abaixo do potencial padrão do Cu, $E_{Cu}^0 = 337$ mV_(ENH) é aproximadamente igual ao que se inicia a dissolução em cobre puro, e, analogamente, a dissolução do zinco inicia a potenciais próximos ao potencial de equilíbrio do Zn puro no eletrólito, mas a velocidade da dissolução do Zn é diminuída pelo acúmulo do Cu na superfície e somente se torna apreciável quando um maior potencial que o potencial crítico é atingido. Isto concorda com

Din Wahab⁽²³⁾ ao verificar que os potenciais de corrosão e de dissolução dos latões mais ricos em cobre em Na_2SO_4 0,1 N são mais próximos dos potenciais do cobre do que do zinco, e que estes potenciais tendem gradualmente no sentido de valores mais negativos quando o conteúdo em zinco da liga cresce.

Para as ligas Cu-Au⁽²⁰⁾, as altas densidades de corrente obtidas bem no início da dissolução do Cu (para potenciais menores que o potencial crítico) indicam que se ionizam átomos de Cu em contato direto com o eletrólito, em razão do grande sobrepotencial existente para dissolução do Cu. Se bem que em seguida ocorre o decaimento da corrente devido ao empobrecimento em cobre das camadas superficiais.

I.5 - Mecanismos Propostos Para Explicar a Corrosão Seletiva

Quando um metal se dissolve preferencialmente deve haver um processo de transporte pelo qual os átomos do constituinte menos nobre alcançam a superfície, enquanto os átomos do constituinte mais nobre se agregam na superfície. O processo pode se dar por um ou mais dos três mecanismos⁽⁵⁾:

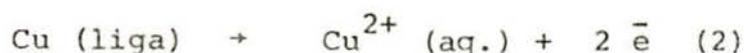
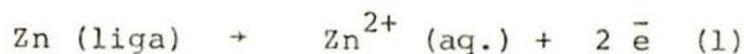
a - Ionização de ambos os metais seguido da redeposição do mais nobre, ou

b - Somente o metal menos nobre se ioniza e entra para a solução e os átomos do metal mais nobre se agregam por difusão superficial e/ou

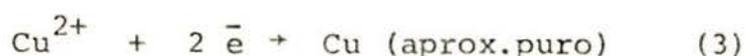
c - Somente o metal menos nobre se ioniza e entra para a solução e os átomos de ambos metais se movem na fase sólida por difusão em volume.

I.5.1 - Mecanismo de Dissolução - Redeposição

Segundo Pickering e Wagner⁽⁵⁾, se as reações anódicas para a dissolução de uma liga Cu-Zn:



e a reação catódica de redeposição:



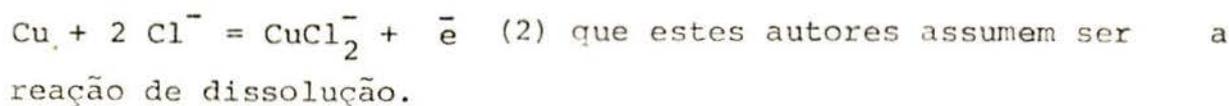
forem independentes uma da outra, a dissolução de cobre a partir da liga, segundo a reação (2), só poderá ocorrer a potenciais mais elevados que o potencial de equilíbrio da reação (2) e da (3) por consequência, uma vez que a atividade do cobre dentro da liga é menor que 1 em relação ao cobre puro, e o potencial de equilíbrio da reação (2) em solução de uma dada concentração de íons Cu^{2+} é mais positivo que o da reação (3) envolvendo cobre puro. Consequentemente, aplicando um potencial anódico a um par latão-cobre puro curto-circuitado, o cobre se dissolverá tanto da liga como do cobre puro; se, no entanto, de acordo com os princípios da termodinâmica irreversível há interferência entre as reações (1) e (2), a dissolução anódica do cobre a partir da liga pela reação (2) pode ocorrer a potenciais inferiores que o potencial de equilíbrio da reação (3). Deste modo, os íons cobre que se dissolvem a partir da liga pela reação (2) a potenciais inferiores que o potencial de equilíbrio da reação (3), podem ser redepositados na superfície do cobre pela reação (3), para o mesmo potencial. Baseados nesta teoria, os autores

propõem um modelo para o mecanismo de dissolução - redeposição fundamentado na hipótese de acoplamento das reações anódicas: quando o latão é sujeito à dissolução anódica há uma tendência para os átomos de zinco entrarem para a solução sob a forma de íons, e para os átomos de cobre permanecerem na superfície sob a forma de átomos adsorvidos, os quais migram aleatoriamente, podendo agregar-se formando grãos de cobre praticamente puros. Devido ao acoplamento das reações anódicas, o potencial de equilíbrio da reação de dissolução de cobre da liga pode ficar menor que o potencial de equilíbrio para a reação de redeposição do cobre. Nestas condições o Zn e o Cu poderiam dissolver-se a partir da liga, e o cobre poderia redepositar, para o mesmo potencial, sobre a superfície de grãos de cobre. Para comprovar a teoria fizeram experiências com latão 70:30 em ZnSO_4 1N + $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,05 N + $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,05 N (pH = 5), utilizando o método do eletrodo rotatório do tipo disco-anel, em que o disco era o latão sujeito a dissolução anódica e o anel de cobre puro mantido a um potencial em que se dá a redeposição do cobre; assim o cobre que sai da liga e que, em virtude da rotação do conjunto, se aproxima do anel de cobre será aí depositado. Encontraram que o Cu e Zn se dissolvem simultaneamente e não verificaram redeposição do cobre, pelo menos para os valores de correntes aplicadas entre 50 e 3000 μA , correspondendo ao intervalo de potenciais entre 0,252 e 0,387 V(ENH).

Heidersbach e Verinck⁽⁸⁾ explicam que a eletrodeposição de cobre em soluções de cloreto, para uma determinada concentração de íons cobre, pode ocorrer para potenciais determinados pela equação de Nernst que, à temperatura ambiente, é dada por:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{1} \log \frac{A_{\text{CuCl}_2^-}}{A_{\text{Cu}} (\text{liga}) (A_{\text{Cl}^-})^2} \quad (1)$$

para a reação:



Separando os termos na equação (1):

$$E = E^{\circ} + 0,0591 \log A_{\text{CuCl}_2^-} - 0,0591 \log A_{\text{Cu}} (\text{liga}) (A_{\text{Cl}^-})^2$$

verifica-se que um aumento na atividade dos íons complexos de cobre deslocará o potencial de equilíbrio da reação para potenciais mais nobres, e um aumento da atividade de cobre da liga deslocará o potencial de equilíbrio para potenciais mais baixos. Deste modo podem ser atingidos potenciais inferiores ao potencial de equilíbrio da reação (2), sendo possível, então, a redeposição do cobre. Isto explicaria porque a dezincificação pode ser acelerada em soluções de cloreto contendo íons Cu abaixo do potencial de equilíbrio da reação (2) para uma concentração de íons cobre que satisfaz a equação (1).

I.5.2 - Mecanismo de Difusão em Superfície

Os átomos do metal mais nobre aglomeram-se na superfície sob a forma de átomos adsorvidos e por difusão superficial tendem a formar monocapas. O empilhamento dos átomos nas monocapas iniciais formam cristais tridimensionais, os quais crescem em todas as direções, originando uma camada mais densa

Quando se faz passar uma corrente anódica, o átomo de cobre da posição 1 se desloca de sua posição "kink" para se tornar um átomo adsorvido no "terrace" e subseqüentemente entrar para a solução como íon. O átomo de ouro na posição 2 também pode mover-se para tornar-se um átomo adsorvido e o átomo de cobre na posição 3 pode ser ionizado pelo mesmo mecanismo. Com a crescente concentração de átomos de ouro adsorvidos na superfície, o potencial de equilíbrio da liga eleva-se consideravelmente. A crescente força motriz necessária para manter uma corrente constante pode, então, tornar possível que átomos de cobre de camadas completas possam entrar diretamente para a solução como íons Cu^{2+} . Deste modo continuamente são formadas vacâncias na superfície. Excessos de mono e di-vacâncias podem ser criadas no interior da liga quando átomos das camadas abaixo da superfície preenchem vacâncias na superfície.

A difusão das mono e divacâncias é limitada devido à presença de discordâncias que atuam como sumidouros de vacâncias, mas a contínua produção de vacâncias na superfície, reduz o número de discordâncias nas vizinhanças da mesma, e consequentemente, excessos de vacâncias podem difundir à distâncias apreciáveis para dentro do metal, enquanto é continuada a dissolução anódica. Além disso, a concentração de um excesso de vacâncias próximo à superfície permitiria a difusão química, isto é, o movimento dos átomos de cobre do interior da liga para a superfície e a difusão retrógrada dos átomos de ouro, conforme o gradiente da razão Cu/Au. Deste modo, mais e mais átomos de cobre entrariam para a solução na forma de íons Cu^{2+} , e a liga próxima à superfície tornaria-se rica em átomos de ouro. A remoção do cobre poderia ser facilitada pela rugosidade da superfície.

A figura 5 mostra o modelo aplicado para a liga Cu-Zn (21).



Figura 5 - Modelos para formação de vacâncias (21)

Para o caso da liga Cu-Zn, em A o átomo de zinco está numa posição diretamente abaixo de um "kink". A dissolução deste átomo pode ocorrer na sequência normal "kink-ledge-terrace" movendo-se para a posição "kink" vizinha. Uma alternativa B envolve átomos adsorvidos do metal mais nobre (Cu) os quais podem encontrar-se apenas momentaneamente na posição mostrada. O átomo de zinco na camada abaixo dos átomos adsorvidos pode mover-se para cima, dentro da cavidade dos átomos adsorvidos, criando uma vacância na camada abaixo. Divacâncias podem ser criadas similarmente ou pela união de monovacâncias.

Pickering e Wagner⁽⁵⁾ obtiveram, através de cálculos, que a difusão de divacâncias no cobre se dá razoavelmente rápido a temperatura ambiente e que a difusão de monovacâncias é muito lenta.

Embora não fosse avaliado a mobilidade das vacâncias nas ligas Cu-Zn, a maior difusividade intrínseca do zinco no latão α (efeito Kirkendall) indica, segundo Pickering⁽²¹⁾, que a migração de vacâncias é maior no latão α que no cobre puro, sendo razoável concluir que excesso de divacâncias e possivelmente

monovacâncias contribuem para a interdifusão do cobre e zinco durante a dissolução preferencial do zinco nas ligas Cu-Zn a temperatura ambiente.

I.6 - Métodos Utilizados Para Determinar o Mecanismo Que Opera no Processo de Dezincificação

Na tentativa de determinar qual ou quais os mecanismos que operam no processo de corrosão das ligas binárias, várias técnicas foram desenvolvidas por diversos pesquisadores.

Com a difração de raios-X e difração de elétrons, no caso de ocorrer o mecanismo da dissolução - redeposição ou de difusão em superfície obter-se-iam difração de radiações apenas devido ao material remanescente da liga original e devido ao material redepositado. Se, no entanto, operasse o mecanismo de difusão em volume, o espectro revelaria composições intermediárias entre a liga original e o metal relativamente puro, gradualmente defasadas no sentido da composição rica no elemento mais nobre.

Pickering e Wagner⁽⁵⁾ através da técnica de raios-X constataram a presença de composições intermediárias para ligas Cu-Au durante a dissolução anódica. Num trabalho posterior, Pickering⁽¹⁹⁾ confirma os resultados anteriores e através do método de difração de elétrons conclui decididamente a favor do mecanismo de difusão em volume para as ligas Cu-Au durante a dissolução anódica. Pickering⁽²¹⁾ investiga também a probabilidade do mecanismo de difusão em volume operar nas ligas Cu-Zn. Utilizou latão ϵ e γ em diversas soluções desarejadas, a 23°C, aplicando uma densidade de corrente entre 1 e 5 mA/cm². Os espectros resultantes para o latão ϵ revelaram a presença de pi-

cos devido à fase γ e também a variação das posições médias das composições intermediárias desta fase no sentido de maior conteúdo em cobre. Para maiores tempos de dissolução verificou também a presença da fase α . Processo semelhante ocorreu na dissolução anódica do latão γ . A medida que decresce a intensidade dos picos devido à fase γ , cresce a intensidade dos picos devido à fase α e a posição média dos novos picos α variam, enquanto se procede a dissolução, de um valor 2θ correspondente ao latão α de alto conteúdo em Zn para um valor correspondente ao Cu essencialmente puro.

Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ obtiveram espectros de difração de raio X que indicam operar o mecanismo de dissolução preferencial do Zn para o latão α e β quando expostos em solução de HCl 5N, a 75°C e circuito aberto.

Pickering⁽¹⁹⁾ utilizou a microssonda eletrônica para mostrar a concentração crescente do Au e decrescente do Cu na camada reativa da liga Cu-Au durante a dissolução anódica. Heidersbach e Verink com esta mesma técnica, mostram o decréscimo da concentração de zinco na camada dezincificada obtida para o latão α e β , sujeitos à corrosão livre em NaCl e HCl a 75°C. Mostram que o perfil de concentração cai em uma distância de cerca de 10 μ o que explica que ela não foi verificada por outros autores que não utilizaram com tanto cuidado o processo.

As observações óticas no estudo da dezincificação são usadas por todos os pesquisadores, mas deve-se ter em conta que as conclusões baseadas em observações metalográficas, muitas vezes, dependem das opiniões e experiências prévias dos mesmos.

Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ para obter informações sobre

o tipo de corrosão do latão - corrosão simultânea ou corrosão seletiva - efetuaram observações microscópicas do latão removendo filmes de corrosão com auxílio de um estilete. Na corrosão simultânea haveria a formação de um filme de óxido cuproso e na corrosão seletiva a formação de uma película de cobre metálico. A película de cobre metálico entretanto, também ficaria revestida por um filme de óxido cuproso, e a questão seria distinguir estes dois tipos de óxido. O fato de em um caso o óxido estar sobre o latão inatacado e no outro sobre cobre metálico, causa diferenças nas propriedades físicas e na cor do mesmo. O teste consistiu em verificar se a camada abaixo é de cobre (corrosão seletiva), ou se permanece aparentemente de latão intacto (corrosão simultânea). Observações em latão 70:30 no final de quatro meses em água destilada ao ar mostraram que o óxido não cobre nenhuma área de cobre metálico. Em amostras recolocadas na água destilada e deixadas por mais um mês, verificou-se uma área de pites da qual desapareceu o óxido escuro. O fundo e lados do pite tem cor de cobre metálico e sugere que zinco tenha passado preferencialmente para a solução, segundo os autores, evidentemente uma pequena quantidade de cobre passou para a solução ao mesmo tempo. Imediatamente em torno da vizinhança do pite, usualmente aparece óxido cúprico preto numa forma irregular de anel. Em torno das áreas de óxido preto, na maioria dos casos, aparece uma área opaca da superfície original de metal inatacado. Em torno desta, novamente há áreas mais ou menos circulares de cor de cobre. Observações cuidadosas com microscópio de grande aumento mostraram que estas áreas iniciaram em relevo sobre a superfície do metal, tendo aparência de cobre metálico depositado. Espalhados sobre toda a superfície da liga, e especialmente em torno dos pites se encon

tram-se numerosos cristais brilhantes, cor de rubi, de óxido cuproso. O exame microscópico das áreas cor de cobre, muitas vezes, mostra a característica estrutura nodular que se obtém pe la deposição catódica do cobre puro.

Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ depois de efetuar testes com la tã em água do mar, concluem que a ação geral se dá pela disso lução de ambos os metais e sua conversão em sais básicos, óxi do, ou íons, na proporção em que estão presentes na liga - tipo corrosão simultânea. Constataram, no entanto, que a camada de ó xido sobre a amostra é nitidamente mais rica em óxido cuproso do que corresponderia à proporção 70:30, uma vez que o hidróxi do de zinco é mais solúvel e reage mais rapidamente com os íons em solução na água do mar que o óxido cuproso. A superfície real do metal, abaixo deste óxido, entretanto, mantém sua cor de la tã. Não há camada de cobre metálico sobre toda a superfície da amostra.

Bengough e May⁽¹⁶⁾, através de suas observações, veri ficaram que muitas áreas são amarelas intactas no latão 70:30 e que a forma cristalina do cobre que aparece como produto de corrosão, não apresenta nenhuma semelhança com o da liga original, decidindo em prol do mecanismo da dissolução - redeposi - ção.

Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ observaram que o cobre metáli co encontrado sobre a superfície dezincificada no latão α em HCl 5N é depositada. Porém, verificaram dezincificação clássica abaixo da camada de cobre depositada (retirando o depósito da superfície de uma amostra, por difração de raio X confirmaram ser cobre, mas a superfície abaixo do depósito tem aspecto de ter sofrido dissolução preferencial).

Lynes⁽²⁴⁾ em testes com latão 70:30 e latão do almiran

tado em soluções 5% cloreto cúprico - 5% ácido clorídrico, observou que ao final de duas semanas apresentavam superfícies de cobre redepositado e uma pequena quantidade de oxiclreto de cobre verde. Ao final de dez semanas os produtos de corrosão eram os mesmos, apenas a espessura da camada de cobre aumentara. Foram feitos cortes transversais em diversos planos dos corpos de prova cilindricos para micro exames. Nas amostras de ambos os latões testados para $65,5^{\circ}\text{C}$, encontrou um núcleo central de latão inatacado ao longo da maior parte do eixo da amostra, e eventualmente obteve planos em que o latão foi totalmente substituído pelo cobre. Para os testes à temperatura ambiente as características foram as mesmas, porém com menos intensidade.

Muitos pesquisadores usaram soluções contendo íons de cobre para acelerar as reações da dezincificação. Entretanto, conclusões sobre mecanismos de dezincificação a partir destes testes devem levar em conta o efeito de já existirem íons cobre na solução e que, portanto, não provêm do latão ao se dissolver.

Lucey⁽¹⁷⁾ produziu dezincificação nos latões α e $\alpha\beta$ sem arsênio em soluções saturadas de cloreto cuproso desarejadas, pela deposição espontânea do cobre da solução sobre a superfície do latão, pois supõe que este é o meio que existe na frente de avanço da corrosão durante a dezincificação.

Segundo Lucey o primeiro estágio da dezincificação se dá pela dissolução de cobre e zinco a partir de áreas anódicas sobre a superfície do latão. A correspondente reação catódica é a redução do oxigênio nas áreas catódicas (em presença de ar). Os íons zinco permanecem na solução ou precipitam na forma de sal básico, enquanto a maior parte dos íons cuprosos

precipitam próximo aos sítios anódicos na forma de cloreto cuproso e então este é reduzido a cobre metálico.

Para explicar o transporte do cobre para a superfície do metal durante o fenômeno da dezincificação, este autor demonstrou que o cobre redepositado inicialmente, pode tornar a se dissolver e redepositar sucessivamente. A massa de cobre porosa atuaria como um grande número de elétrodos bipolares em série, cada um dissolvendo cobre anodicamente na face mais próxima ao metal e depositando catodicamente o cobre na face oposta. A estrutura de bandas, camadas mais e menos densas de cobre, observadas na massa dezincificada, atribuiu a variações na velocidade com que se processa a dezincificação. Aplicando variações na velocidade de redução do cloreto cuproso a cobre, através de variações cíclicas na corrente aplicada, obteve realmente estruturas de banda semelhantes. Constatou que o aspecto do cobre depositado também depende da velocidade de redução. Quando o ataque se processa a uma velocidade constante, o cobre resultante possui um aspecto uniforme. Se é diminuído o ataque (parando de circular a solução ou baixando a temperatura), o cobre redepositado é mais claro e mais denso. Se a velocidade de ataque é novamente aumentada, é produzido outra vez o cobre mais escuro e menos denso. Observou ainda, que o cobre depositado sobre a superfície das amostras, o é sob a forma de cristais bem estruturados e na forma de múltiplas ramificações. Verificou cristais maclados na camada mais densa e argumenta que este fenômeno pode ocorrer com o cobre redepositado, não aceitando as conclusões de Polushkin e Shuldener (citados pelo autor) de que cristais maclados no cobre formado pela dezincificação, demonstrariam que ele seria residual e não depositado.

Lucey acha que não há maneira de explicar as caracte

rísticas observadas do latão dezincificado, através do mecanismo de dissolução seletiva do zinco.

Falleiros e Pieske⁽¹⁸⁾ observaram a morfologia do depósito obtido em ligas de latão α e $\alpha + \beta$ que continham inibidores (Pb, As, Sb e Sn) em diversas soluções ativas para o processo de dezincificação. Observaram que a superfície corroída é coberta com um depósito de cobre poroso e que pode apresentar-se estratificado, com um produto escuro entre dois estratos, o que concorda com as observações de Lucey. Observaram que todos os depósitos apresentam-se maclados, e que em certos pontos as maclas do depósito acompanham a direção das maclas do latão, sugerindo a existência de relação entre o reticulado do metal não corroído e do depósito. Isto seria usado em defesa do mecanismo de dissolução apenas de Zn, mas segundo os autores, é sabido que podem ocorrer maclas em depósitos eletrolíticos, e além do mais, na liga Cu-Zn, a fase β não é maclada, e assim o depósito deveria apresentar cristais não maclados, correspondentes a esta fase, se houvesse apenas dissolução de zinco. As ligas estudadas continham chumbo, mas não foram observados vestígios deste no depósito, como seria de se esperar no caso de dissolução apenas do Zn.

Falleiros e Pieske indicam o cloreto de níquel (usado por eles) como um excelente meio para produzir dezincificação rápida e sem o inconveniente de o mecanismo poder ser mascarado pela presença de cobre, inicialmente na solução, que não seja originário da liga.

O mecanismo que Fink⁽²⁵⁾ sugere para o latão não arsenical em soluções salinas consiste em um primeiro estágio no qual prevalece sobre a saída conjunto do zinco e cobre do metal, a dissolução preferencial do zinco a partir de alguns pon

tos mais ricos em zinco, ficando nestes pontos cobre residual. Num estágio posterior, quando houvesse uma concentração suficiente de íons cobre na solução, estes pontos de cobre remanescente atuariam como cátodos para a deposição dos íons cobre a partir da solução, sendo então a maior parte da massa de cobre redepositado. Utilizando uma técnica em que a amostra possuía uma zona catódica e uma zona anódica, encontrou cristais de cobre na zona catódica, e na zona anódica verificou pontos de cobre, aparentemente, diferente do cobre depositado na zona catódica, portanto cristais de cobre remanescentes.

Pickering e Byrne⁽⁶⁾, através das curvas de polarização anódicas (figura 6), do Cu e Zn para os latões α , γ e ϵ , em solução de sulfatos pH = 5, concluem que a dissolução pode ocorrer pelos dois mecanismos: dissolução preferencial e simultânea, dependendo do potencial. Para o latão α verifica-se dissolução preferencial abaixo de 200mV (ENH) e dissolução simultânea para potenciais maiores que -200 mV (ENH).

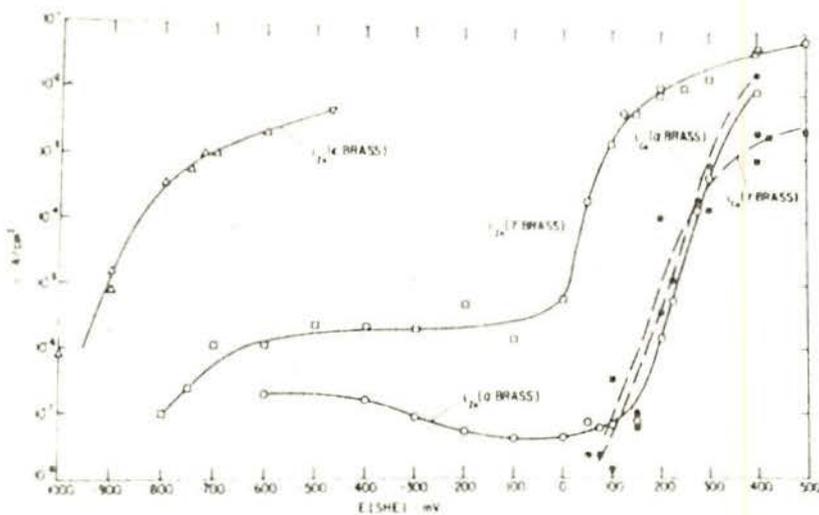


Figura 6 -
Curvas de dissolução de Zn e Cu para latões em Na₂SO₄ a pH = 5. (6)

Abaixo de $\sim 50 \text{ mV}_{(\text{ENH})}$ somente o Zn dissolve, e entre 50 e 200 $\text{mV}_{(\text{ENH})}$ há uma gradual transição da dissolução preferencial do Zn para a dissolução simultânea. O latão γ apresenta dissolução preferencial do Zn para todos os potenciais investigados. Acima de $\sim 50 \text{ mV}_{(\text{ENH})}$ o cobre também se dissolve mas a razão $\frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Cu}}} > 10:1$. Uma vez que esta razão é muito maior que a razão atômica Zn/Cu no latão γ , também a potenciais elevados ocorre a dissolução preferencial; entretanto, o grau de dissolução preferencial do Zn decresce em regiões de potenciais ainda mais elevados e decresce, também, com o tempo. Portanto, segundo os autores, é de supor que para maiores potenciais, ou tempos mais longos, a dissolução simultânea de Cu e Zn possa ocorrer. Nos latões ϵ somente o zinco se dissolve, já que todo o intervalo de potenciais investigado fica abaixo do potencial de equilíbrio do cobre na solução.

Heidersbach e Verink fizeram a superposição do diagrama experimental potencial versus pH para o latão 70Cu - 30Zn em 0,1 M Cl^- a 25°C com os diagramas de equilíbrio de Pourbaix dos sistemas Cu-Cl- H_2O (de concentração 0,1 M de íons cloreto na solução e concentração de íons metálicos 10^{-6} M) e Zn- H_2O (com concentração iônica 10^{-6} M), figura 7, sendo possível, a partir desta superposição, prever domínios de potencial e pH para cada um dos mecanismos de dissolução do latão α .

Conforme a figura 7, em soluções ácidas, entre 0,00 $\text{V}_{(\text{ENH})}$ e $\sim -0,94 \text{ V}_{(\text{ENH})}$ haveria uma tendência para a corrosão seletiva do Zn. Para potenciais entre 0,00 $\text{V}_{(\text{ENH})}$ e + 0,200 $\text{V}_{(\text{ENH})}$ cobre e zinco podem se dissolver, mas não necessariamente na mesma razão que se encontram na liga. Acima de +0,200 $\text{V}_{(\text{ENH})}$ a liga pode dissolver estequiometricamente.

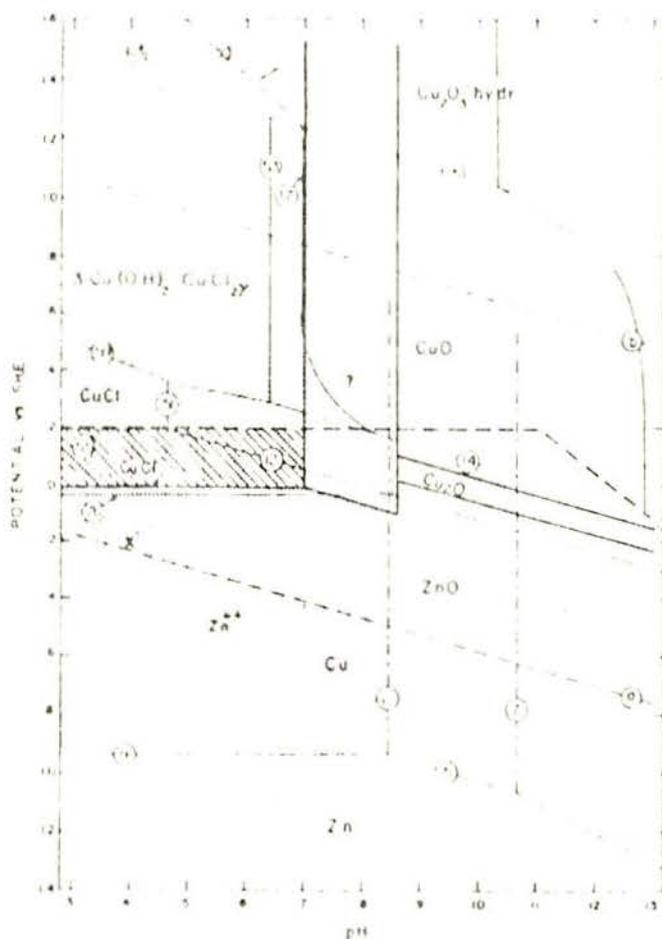


Figura 7 - Liga
70 Cu - 30 Zn em
solução de clore
to 0,1 M. (8)

I.7 - Dezincificação Aliada a Outras Formas de Ataque Localiza do

I.7.1 Dezincificação e Corrosão sob Tensão

A corrosão sob tensão é um tipo de ataque localizado resultante da ação de meios corrosivos específicos aliados à tensões mecânicas de tração que podem ser aplicadas ou residuais, sendo que tensões residuais originam-se no trabalho a frio do material ou, no caso de uma liga, na própria formação da solução sólida. Um dos tipos de corrosão sob tensão mais conhecidos é a corrosão de latões com tensões internas em meios que contêm amônio ou mercúrio (Season Cracking).

Os primeiros estudos⁽²⁶⁾ sobre a influência do meio corrosivo na corrosão sob tensão dos latões α foram efetuados por Mattsson, usando amostras de latão α tensionadas em forma de U em soluções diluídas contendo íons Cu^{+2} , NH_3 e íons SO_4^{--} com pHs variáveis entre 2 e 11. Mattsson observou que a propagação das fissuras é extremamente rápida para pHs entre 7,1 e 7,3, sendo o processo acompanhado pela formação de uma película aderente, escura, possivelmente Cu_2O "tarnish film". Por outro lado, não observou a formação de película abaixo do pH 3,9 nem acima do pH 7,7 e para os pHs entre 3,9 e 6,3 observou a formação de películas muito finas.

As soluções de Mattsson são amplamente utilizadas para produzir rápida corrosão sob tensão nos latões com a finalidade de determinar os mecanismos envolvidos no processo de corrosão sob tensão em ligas binárias.

Atualmente é bastante aceita a idéia da corrosão sob tensão se efetuar pelo mecanismo da dissolução preferencial do elemento menos nobre da liga. Segundo Gardiazabal⁽²⁷⁾ existe nas fissuras um pronunciado processo eletroquímico, em consequência de as paredes das mesmas estarem polarizadas catodicamente; sendo a diferença de potencial resultante da diferença de deformação entre o fundo da fissura deformada e as paredes não deformadas insuficiente para explicá-lo. Se as paredes da fissura estão recobertas por um material muito nobre, seria possível uma grande diferença de potencial entre estas e o fundo.

Birley e Tromans⁽²⁸⁾ observaram que as superfícies fissuradas por corrosão sob tensão em soluções de Mattsson a diferentes pHs são amarelas, enquanto a superfície original da amostra contém um filme preto (principalmente para o pH 6,8). Porém, pela difração de elétrons, em ambas as superfícies foi

detectado a presença de Cu_2O , sugerindo que o processo de formação da película de Cu_2O na superfície da fissura é diferente.

Procter e Stevens⁽²⁹⁾ verificaram que as superfícies das fissuras do latão 70:30 em solução de Mattsson (pH 7,2) apresentavam-se amarelas quando rompidas por corrosão sob tensão e pretas quando rompidas mecanicamente, embora no segundo caso o contato com a solução fosse apenas por alguns segundos. Os autores concluem que o não escurecimento das superfícies fissuradas por corrosão sob tensão, se deve ao fato de as mesmas superfícies serem mais ricas em cobre devido a dissolução preferencial do zinco, o que as tornaria altamente resistentes ao escurecimento.

Hoar, Podestá e Rothwell⁽³⁰⁾ estudaram as reações anódicas e catódicas do cobre e do latão α e $\alpha\beta$ em soluções contendo sulfato de amônia e cobre para vários valores de pHs. Segundo estes pesquisadores, quando a reação anódica:

$\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ inicia a potenciais muito mais negativos que as reações anódicas do cobre puro, pode produzir, inicialmente uma dezincificação na superfície do latão, deixando uma película de cobre poroso reativa.

Segundo Hari⁽³¹⁾ a corrosão sob tensão nas ligas binárias pode dar-se pela dissolução preferencial do componente menos nobre da liga envolvendo o processo de difusão em volume, em concordância com os trabalhos de Pickering e colaboradores. Estudou a dissolução do latão α em soluções de Mattsson para diferentes pHs utilizando amostras radioativas, de modo que pudesse detectar quantidades extremamente pequenas de material dissolvido e distinguir entre o cobre dissolvido proveniente da liga e o cobre originalmente presente como íons complexos amoniacaís de cobre na solução. Os gráficos das camadas atômicas de cobre e zinco dissolvidas em função do tempo de imersão mostram que a dissolu

ção do zinco é sempre maior que a do cobre, e que depois de um período de exposição entre 5 a 10s, a taxa de perda de camadas atômicas é aproximadamente constante, havendo uma diferença média de 6 a 14 camadas atômicas entre cobre e zinco num período de 10 a 35s de imersão. Segundo o autor, os gradientes de dissolução constantes depois do período de indução indicam que não há interferência por precipitação de cobre dissolvido, e a dissolução de átomos da superfície sem suprimento do zinco por difusão não explicaria a diferença de dissolução de 6 a 14 camadas atômicas.

II.7.2 Dezincificação e Corrosão por Pitting

O ataque por pitting nos latões é observado em diversos meios, podendo apresentar-se com pites distribuídos sobre toda a superfície exposta ou em áreas mais restritas.

As causas comumente indicadas para este tipo de corrosão são filmes e produtos de corrosão não protetores sobre a superfície metálica que originam células de composição ou concentração.

Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ verificaram que pites bem definidos só iniciam no latão 70/30, em água destilada, depois de um certo tempo, e concluíram que a condição essencial para haver ataque por pitting é a presença de uma camada de óxido, ou outro material.

Lucey^{(17), (32)} relaciona a ocorrência ou não de dezincificação, para latões α e β com e sem arsênio, com a formação de pites. De acordo com Lucey, tanto na corrosão por pites como na dezincificação, o primeiro produto de corrosão é o cloreto cuproso. No caso da dezincificação o cloreto cuproso é

reduzido a cobre e no caso da corrosão por pite, o cloreto cuproso é hidrolizado ou oxidado a outros produtos de corrosão.

Quando o latão α com arsênio não sofre dezincificação porque o arsênio presente evita a redeposição do cobre, ocorre a corrosão localizada, sendo que a reação anódica (dissolução de zinco e cobre) é a mesma que na dezincificação de latões sem arsênio, porém o Cloreto cuproso não mais se reduzirá a cobre, mas será hidrolizado a óxido cuproso, resultando a formação de pites contendo óxido cuproso, muitas vezes, com algum cloreto cuproso sólido entremeado.

I.8 - Inibição do Processo da Dezincificação

Bengough e May⁽¹⁶⁾ verificaram que não há dezincificação no latão 70:30 quando a ele é adicionado pequena quantidade de arsênio. Os testes foram realizados em água do mar a 50°C, e a adição de 0,01% de arsênio já foi eficiente na inibição da liga. Devido ao notável efeito do arsênio na natureza dos produtos de corrosão e, através disto, na velocidade de corrosão da própria liga, decidiram examinar a influência de outros metais comumente presentes no latão acidentalmente, ou intencionalmente adicionados. Vários testes foram realizados nas mesmas condições dos latões arsenicais obtendo o mesmo tipo de efeito que o arsênio, porém menos intenso, e na seguinte ordem: estanho, níquel, tungstênio, antimônio e alumínio.

Lynes⁽²⁴⁾ verificou que a dezincificação do latão α pode efetivamente ser suprimida por uma pequena adição (por exemplo 0,03%) de arsênio, antimônio ou fósforo, sem prejuízo da liga em outras propriedades.

Falleiros e Pieske⁽¹⁸⁾ no seu estudo sobre a dezinci

ficação utilizaram latões que continham elementos inibidores: liga I: 61,1% Cu; 35,5% Zn; 3,2% Pb; 0,02% As; 0,03 Sb e 0,10% Sn; liga II: 59,84% Cu; 37,0% Zn; 3,0% Pb; 0,02% As; 0,02% Sb e 0,11% Sn; e mesmo assim, em meios suficientemente ativos conseguiram efeitos de dezincificação em tempo curto.

I.9 - Atuação do Arsênio da Inibição do Latão

Bengough e May⁽¹⁶⁾ sugerem as seguintes hipóteses para a ação do arsênio no latão α : Pode atuar como um portador de oxigênio para a superfície do latão e elevar o estado de oxidação dos produtos de corrosão de cobre formados inicialmente; pode aumentar o potencial de descarga do cobre sobre o latão; tende a precipitar cloreto cuproso da suspensão coloidal em soluções de cloretos.

Fink⁽²⁵⁾, investigando a ação do arsênio como inibidor da dezincificação, conclui que há a formação de um filme protetor. Este filme atuaria como uma barreira sobre os pontos ativos, evitando a corrosão preferencial a partir dos mesmos sobre a superfície anódica, e conseqüentemente, a falta de locais catódicos evitaria a redeposição de íons de cobre. A maior parte da massa metálica sofreria então corrosão generalizada.

Verificou em suas experiências, utilizando soluções salinas, que as amostras de latão α arsenical não apresentavam vestígios de cobre na zona anódica, e constatou a presença de um filme bastante aderente devido ao arsênio. Portanto, o arsênio atuaria como protetor anódico dificultando a saída seletiva de zinco, embora não impeça a deposição de íons cuprosos na zona catódica, já que cristais de cobre foram encontrados na região catódica do corpo de prova.

Em experiências com latão arsenical e não arsenical

em células de aeração diferencial, constatou que os pares de eletrodos contendo ânodos arsenicais contribuem muito menos para a corrente do que os ânodos não arsenicais. Com o acréscimo de alguns traços de arsênio (duas partes de As_2O_3 em 10^4 partes de NaCl 0,5 N) à vizinhança de um ânodo não arsenical, reduziu a corrente para aproximadamente o valor da corrente de um ânodo arsenical, mostrando que células locais atuam na superfície de ânodos não arsenicais, sendo bloqueados pela presença do arsênio. Verificou súbitos aumentos na corrente com ânodos arsenicais depois de alguns dias, o que atribui à fragilização do filme protetor.

Lucey⁽³²⁾ realizou um dos trabalhos mais completos sobre a ação do arsênio na inibição da dezincificação.

Do ponto de vista deste autor, a situação na frente de avanço da dezincificação seria a de um latão isento de filme em presença de uma solução de cloreto cuproso e de difícil acesso para o oxigênio. Determinou então, os potenciais para a redução dos íons cobre, bem como os potenciais dos latões α e β isentos de filme, em solução de cloreto cuproso desarejado.

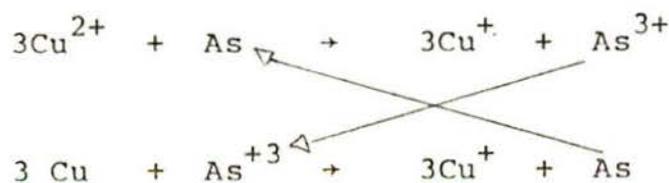
Foram evidenciados quatro processos catódicos a partir desta solução desarejada, sobre um cátodo de platina: no potencial $+0,34 V_{(ENH)}$ provavelmente a redução de íons cúpricos à cuprosos ($Cu^{2+} + Cu^+$), no potencial $+0,09 V_{(ENH)}$, talvez, a redução de algum composto sólido de cobre. Estas duas reações não teriam muita importância, pois há pouca deposição de cobre metálico e se dão a potenciais muito elevados. No potencial $-0,16 V_{(ENH)}$ ocorreria a redução de íons cúpricos à cobre, e no potencial $-0,41 V_{(ENH)}$ a redução de íons cuprosos à cobre. As duas últimas resultam na deposição de quantidade apreciável de cobre metálico. Portanto, a redeposição do cobre

a partir de soluções de cloreto cuproso desarejadas pode ocorrer pela redução de íons cuprosos a potenciais abaixo de $-0,41$ V, ou, se ocorrer a desproporção do cloreto cuproso originando íons cúpricos, pela redução dos íons cúpricos a potenciais abaixo de $-0,16$ V_(ENH).

Para o latão β com e sem arsênio isento de filme, o valor obtido para o potencial em solução desarejada de cloreto cuproso ($-0,56$ V_(ENH)) está abaixo do potencial requerido para a redução de íons cuprosos, logo a redeposição de cobre na frente de avanço da dezincificação poderia ocorrer pela redução direta de íons cuprosos, não dependendo da presença de íons cúpricos que, no entanto, também poderiam ser reduzidos.

O valor do potencial obtido para o latão α com e sem arsênio isento de filme em solução desarejada de cloreto cuproso ($-0,38$ V_(ENH)) está acima do potencial requerido para a redução de íons cuprosos, e abaixo do requerido para a redução de íons cúpricos. Conseqüentemente, a redeposição do cobre, não podendo ocorrer pela redução de íons cuprosos, dependeria da formação de íons cúpricos pela desproporção do cloreto cuproso. Portanto, se de algum modo fosse suprimida a desproporção do cloreto cuproso não haveria redeposição de cobre.

Segundo Lucey ainda, uma pequena quantidade de arsênio presente no latão evita a desproporção do cloreto cuproso, atuando através de um processo cíclico de regeneração da forma ativa do arsênio. As reações seriam:



Logo, o arsênio não inibiria a dezincificação do latão β porque a redeposição de cobre poderia ocorrer diretamente pela redução catódica de íons cuprosos, entretanto, inibiria a dezincificação do latão α porque esta dependeria da presença de íons cúpricos.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

II.1 - Material e Equipamento Utilizados

Utilizou-se latão comercial (70% Cu, 30% Zn) laminado em chapas de 0,5 mm de espessura. Uma análise espectroscópica indicou que este latão continha traços de chumbo e cádmio. A partir deste, preparou-se primeiro uma liga-mãe a 5% de arsênio metálico e posteriormente uma liga contendo cerca de 0,04% de As. O material foi fundido dentro de uma cápsula de quartzo, previamente evacuada e preenchida com argônio, sob agitação constante para assegurar a homogeneização. A liga de latão arsenical assim obtida foi laminada, também, em chapas de aproximadamente 0,5 mm. Por meio de uma análise espectroscópica, constatou-se a presença de arsênio na liga. Todavia não se efetuou uma análise quantitativa.

Os corpos de prova foram confeccionados a partir destas chapas, cortando-se retângulos de 3,0 cm x 2,0 cm aproximadamente. A seguir, foram aplainados e furados para a fixação de fio de cobre que serviu como contato elétrico. Posteriormente foram desengraxados com tricloroetileno, enxaguados com álcool e água destilada, e, então, decapados com uma solução 300 ml de ácido sulfúrico 1,4N + 30g de bicromato de potássio. Depois de lavados com água destilada e enxaguados com álcool foram secos com ar quente e recozidos, para alívio de tensões a 500°C por 2 horas. Após o tratamento térmico, receberam outra decapagem rápida, para retirar os produtos de oxidação. Depois de limpos e secos, foram recobertos com resina epóxi, deixando

-se uma área exposta de aproximadamente 1 cm^2 . A resina epóxi foi curada por 24 horas à temperatura ambiente e após em estufa a 60°C .

Realizou-se, então, o polimento eletrolítico das amostras.

O eletrólito para o polimento consistiu de uma solução a 66% de ácido fosfórico ($d = 1,81$) em álcool etílico. O tempo de polimento para cada corpo de prova foi de 2 horas, a tensão aplicada de 3,4 V, sendo este polimento efetuado à temperatura ambiente e com agitação constante do eletrólito. O cátodo usado foi de cobre puro, colocado verticalmente, afastado de 2 cm do ânodo (latão). A célula rotatória utilizada para o polimento eletrolítico foi projetada no laboratório de corrosão para este fim, fig. 8.

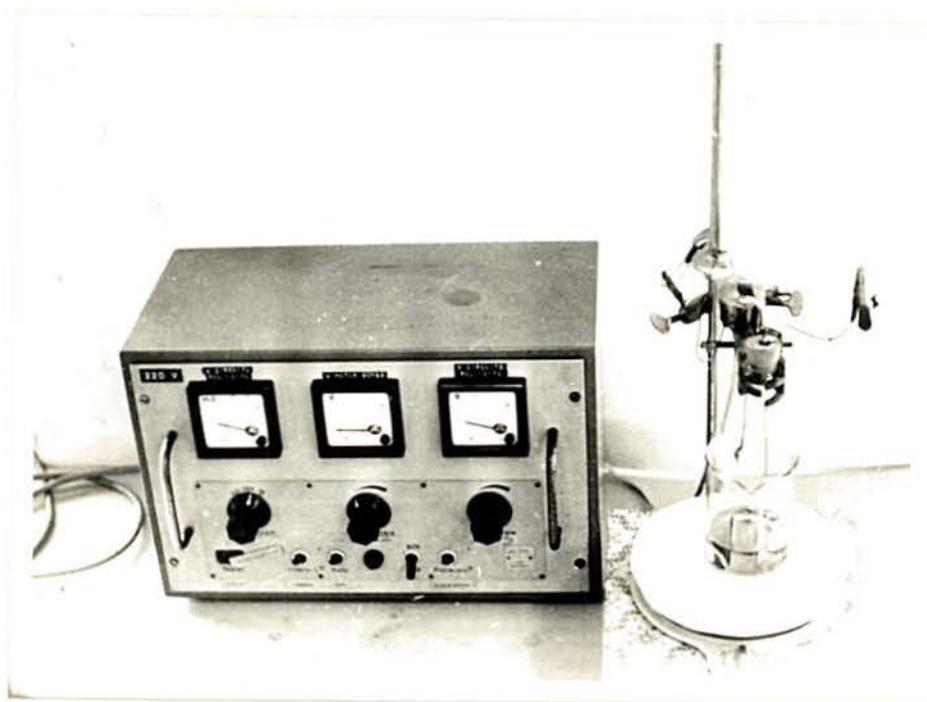


Figura 8 - Equipamento utilizado para o polimento eletrolítico.

Após o polimento os corpos de prova foram lavados, secados com ar quente e guardados em dessecador até o momento de uso.

As soluções utilizadas foram: NaCl 3%, NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 e Na_2SO_4 0,25 M, todas preparadas com produtos P.A. e água destilada.

Os ensaios em meios arejados e desarejados foram realizados em células de vidro específicas para cada caso, figs. 9 e 10, utilizando-se como contra-eletródo um fio de platina enrolado em forma de hélice, sendo todos efetuados à temperatura ambiente. Os potenciais foram medidos em relação ao eletródo de Calomelano saturado através de um capilar de Luggin, colocado próximo à superfície do corpo de prova, para reduzir, ao máximo, a queda ôhmica na solução.

Todos os potenciais, no presente trabalho, serão dados em relação à escala do eletródo de Calomelano.

Os ensaios potencioestáticos foram realizados com auxílio de um potencioestato de fabricação nacional, um milivoltímetro - pH metro digital Hellige - M:7-60 - S:76135, e um micro-amperímetro ou miliamperímetro H.B., fig. 11.

O processo de desarejamento utilizado, fig. 12, consistiu em borbulhar através da solução, nitrogênio purificado segundo o método descrito por Gilroy e Maine⁽³³⁾. Durante o processo de desarejamento (4 a 24 horas) o corpo de prova permanecia fora da solução. Durante os testes o nitrogênio continuava a ser borbuhlado.

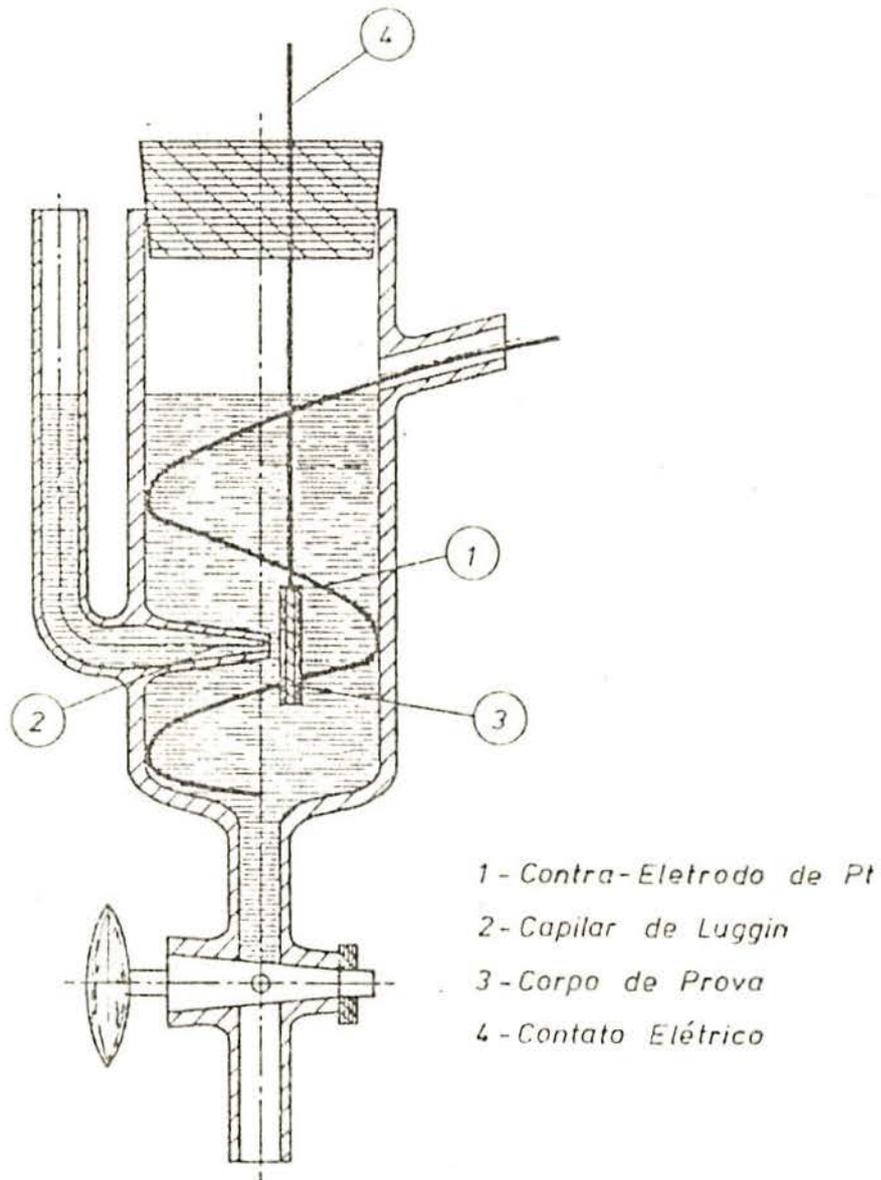


Figura 9 - Célula de vidro utilizada para os ensaios de polarização em meios arejados.

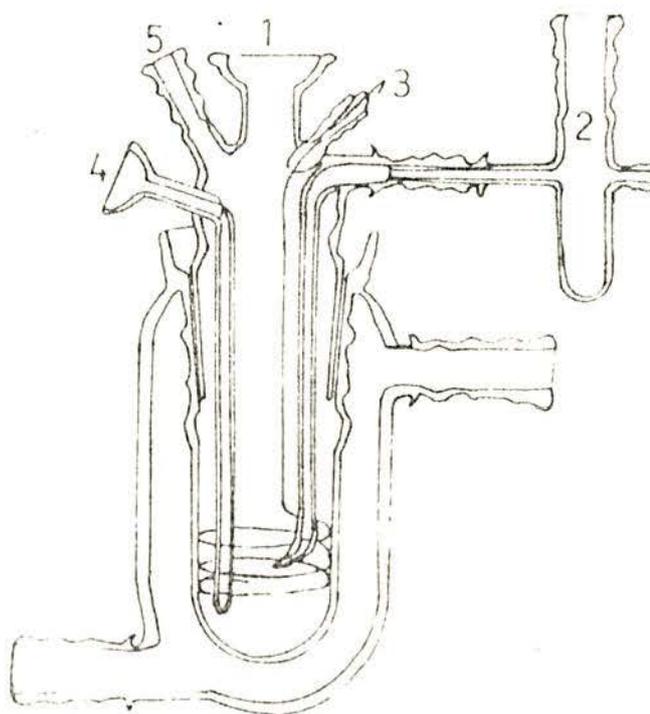


Figura 10 - Célula de vidro utilizada para os ensaios de polarização em meios desarejados. 1) amostra; 2) eletrodo de referência; 3) contra-eletrodo; 4) entrada de N₂; 5) saída de N₂.

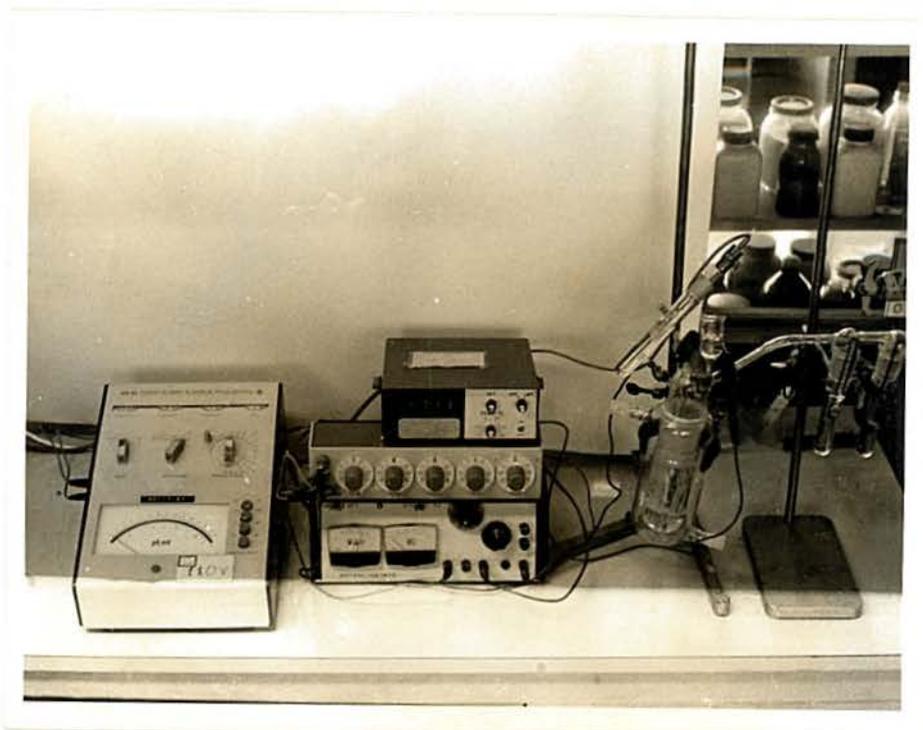


Figura 11 - Equipamento utilizado para a realização de medidas potenciostáticas.

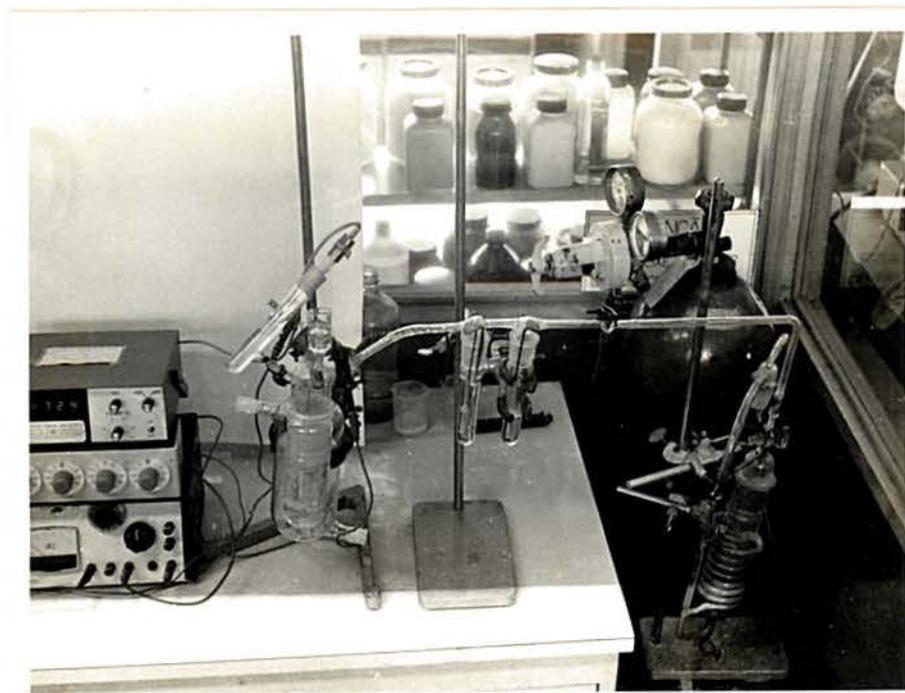


Figura 12 - Sistema utilizado para a purificação do nitrogênio no processo de desarejamento.

Para a realização das micrografias, os corpos de prova foram cortados transversalmente ao meio e embutidos a frio. Após o embutimento, a região seccionada foi polida com lixa 600 até eliminar as deformações resultantes da operação de corte, seguindo-se o polimento com lixa 2/0 e pasta de diamante.

As observações metalográficas foram realizadas com um microscópio metalográfico de ampla capacidade de aumento e o auxílio de uma lupa binocular com aumento até 100 vezes.

II.2 - Métodos Utilizados

II.2.1 - Curvas de Polarização

As curvas de polarização, tanto anódicas como catódicas, foram realizadas pelo método potenciostático, variando-se o potencial em intervalos de 10 ou 20 mV, a partir do potencial de corrosão da amostra, registrando-se a densidade de corrente que a ele corresponde. O tempo utilizado para a estabilização da corrente em cada valor de potencial foi cerca de 5 minutos.

II.2.2 - Curvas Cronogalvanométricas

Para a realização das curvas cronogalvanométricas, aplicou-se um determinado potencial constante ao corpo de prova e registrou-se a densidade de corrente com o passar do tempo.

II.2.3 - Curvas de Potencial de Corrosão em Função do Tempo

O método utilizado no traçado das curvas do potencial de corrosão em função do tempo consistiu em colocar a amostra em uma determinada solução e medir seu potencial a circuito aberto, à proporção que o tempo passava, em relação ao eletrodo de Calomelano. Não se acrescentou solução durante o intervalo de medida.

II.2.4 - Determinação da Corrente de Corrosão

A corrente de corrosão foi determinada pelo método da resistência de polarização, aplicando-se um determinado potencial pouco acima do de corrosão da amostra, igual a 25 mV, e, medindo-se a densidade de corrente, depois de estabilizada.

II.3 - Resultados

II.3.1 - Curvas de Polarização em Cloretos

Em virtude dos latões serem bastante utilizados em atmosferas marinhas e ser este um meio propício à dezincificação, escolheu-se uma solução de NaCl 3% para efetuar um estudo sobre a sua susceptibilidade à corrosão neste meio.

Utilizando latão comercial, realizaram-se inicialmente curvas de polarização anódicas e catódicas em meio arejado e na ausência de qualquer inibidor. Posteriormente, com a finalidade de averiguar a ação do arsênio (tido como um inibidor eficiente na dezincificação, quando presente nos latões α) na

reação anódica e/ou catódica, adicionou-se 30 mg/l de As_2O_3 à solução de cloreto de sódio. Para a comparação, utilizou-se, também, o latão contendo o arsênio como elemento de liga.

a) Curvas de polarização anódicas em meio arejado

A fig. 13 mostra a curva $E \times \log i$ anódica para o latão sem arsênio em NaCl 3% arejado. Cada um dos pontos desta curva representa a média aritmética para quatro valores obtidos nas mesmas condições. As barras indicam o desvio quadrático médio, significando que a curva pode ser deslocada dentro destes limites. Os pontos assinalados sobre o eixo das ordenadas representam os potenciais de corrosão medidos a circuito aberto para as quatro amostras. Observa-se, de início, uma relação aproximadamente linear com uma inclinação de ~ 50 mV/déc. até uma densidade de corrente de 7 mA/cm^2 aproximadamente. A potenciais mais elevados, verifica-se dois máximos na densidade da corrente: o primeiro em torno de +200 mV e o segundo, aproximadamente, a +700 mV.

Na fig. 14, representou-se outra vez esta curva, juntamente com a obtida para o latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 e a curva para o latão arsenical em NaCl 3%.

A curva $E \times \log i$ anódica para o latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 foi a única realizada. Nesta curva, o pico de passivação é menos visível, e a densidade da corrente atinge apenas um máximo em torno de +250 mV.

Com o latão arsenical em NaCl 3%, obtiveram-se duas curvas semelhantes, sendo que na fig. 14 representou-se a média visual das mesmas. O pico de passivação aparece em torno de -75 mV e a densidade da corrente atinge apenas um máximo por volta de +200 mV. O valor máximo para a densidade da corrente ($\sim 12 \text{ mA/cm}^2$) é maior que nas curvas anteriores ($\sim 7 \text{ mA/cm}^2$).

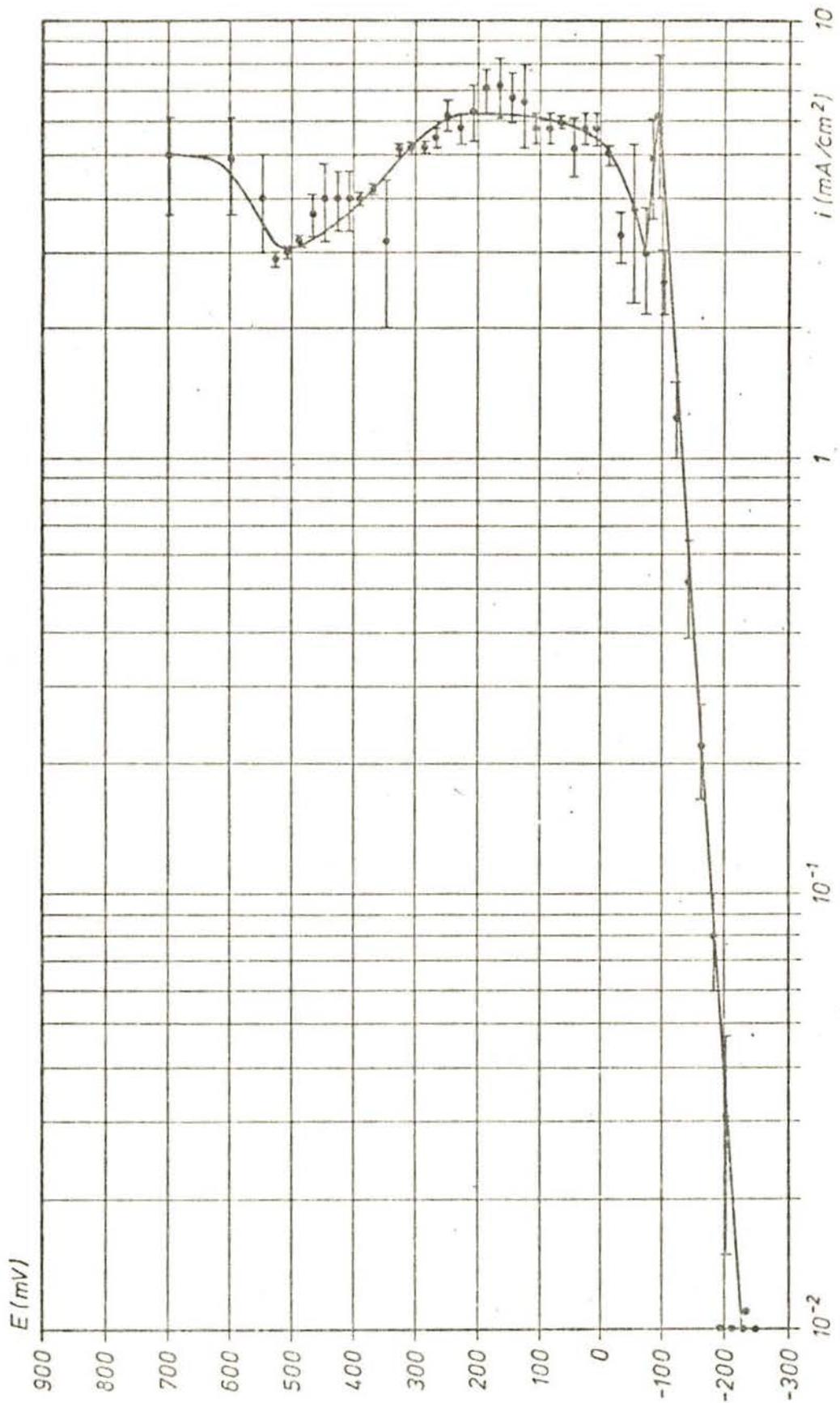


Figura 13 - Curva de polarização anódica para o latão S/As em NaCl 3% arejada.

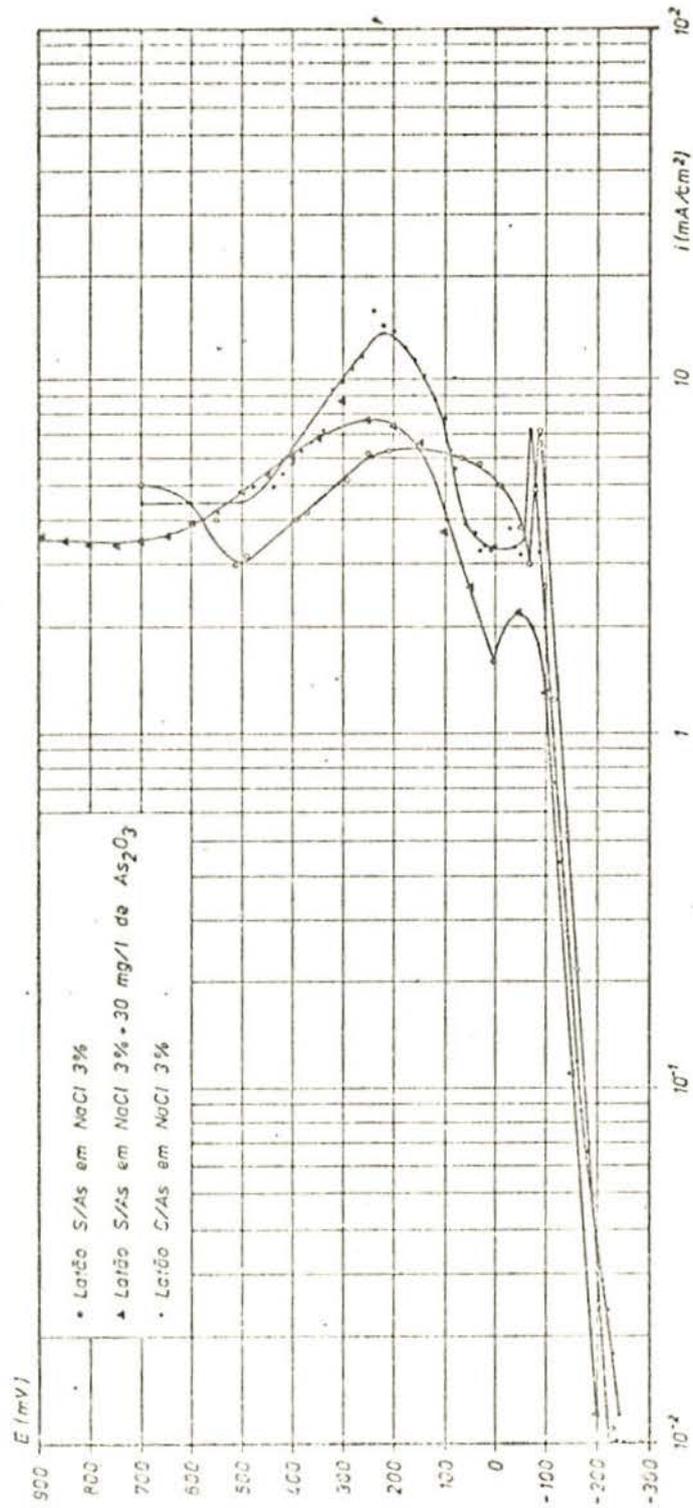


Figura 14 - Curvas de polarização anódicas em soluções arejadas de cloreto.

b) Curvas de polarização catódica em meio arejado

As curvas de polarização $E \times \log i$ catódicas em meio arejado não apresentam diferenças relevantes conforme pode-se observar na fig. 15. A curva do latão sem arsênio em NaCl 3% foi obtida pela média visual de duas curvas mais representativas, a do latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 é a única realizada e a do latão arsenical em NaCl 3% é a mais representativa das que se realizaram. Todas elas apresentam uma densidade de corrente limite entre 20 e 30 $\mu A/cm^2$ que são valores normais, em soluções arejadas, para a redução do oxigênio dissolvido.

c) Curvas de polarização em meio desarejado

As curvas de polarização em meio desarejado foram realizadas com o objetivo de verificar a influência possível da presença do oxigênio no processo da dezincificação. Não se conseguiu, entretanto, reduzir a concentração de oxigênio até um mínimo necessário para obter um abaixamento importante do potencial de corrosão do latão.

Várias tentativas foram feitas no sentido de aperfeiçoar o sistema de desarejamento. Onde houve possibilidade, substituíram-se mangueiras de plástico por condutos de vidro. Introduziu-se, na célula, uma frita para a melhor distribuição do nitrogênio. Construiu-se uma célula com o menor volume possível, a fim de reduzir ao mínimo a quantidade da solução e o ar do espaço vazio. O fator que mais contribuiu, no entanto, na obtenção de melhores resultados foi um tempo mais prolongado de desarejamento, quando se passou de 4h para 24h.

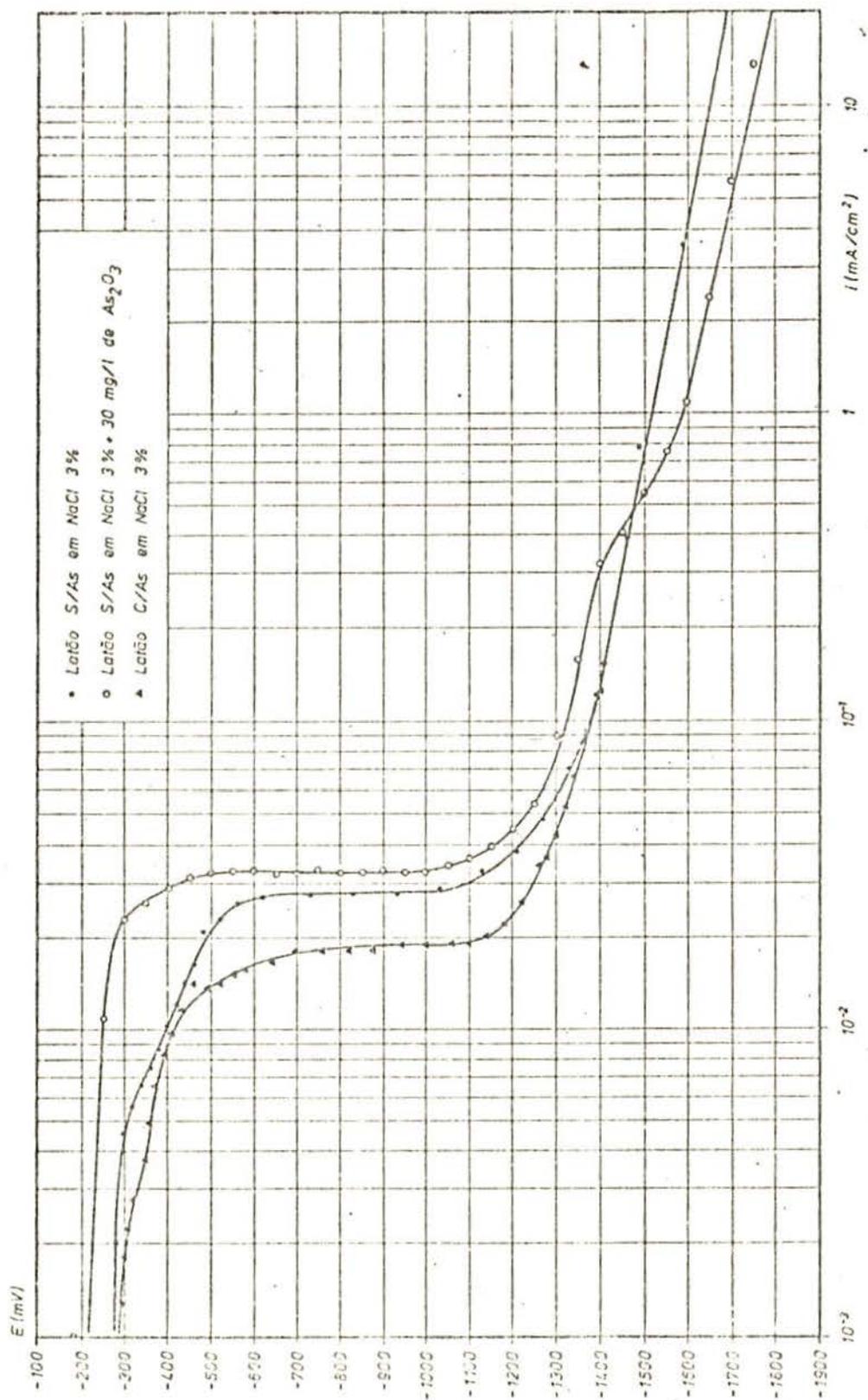


Figura 15 - Curvas de polarização catódica em soluções de cloreto arejadas.

Das várias curvas anódicas realizadas com latão sem arsênio em NaCl 3%, na fig. 16, representa-se aquela em que se conseguiu o potencial de corrosão mais baixo (-325 mV), supondo-se melhor eficiência do desarejamento. Juntamente tem-se representada a curva correspondente em meio arejado. Na curva em meio desarejado, não se percebeu claramente o pico de passivação, embora haja uma pequena inflexão. A densidade da corrente atinge um máximo por volta de +250 mV, sendo bastante elevada: $\sim 19 \text{ mA/cm}^2$.

Obteve-se, igualmente, uma curva anódica do latão arsenical em NaCl 3% para a qual conseguiu-se um potencial de corrosão de -360 mV. Esta curva está representada na fig. 17. Nota-se que o pico de passivação ocorre, porém pouco visível. A densidade da corrente atinge um máximo para $\sim +200 \text{ mV}$ e um segundo para $\sim +750 \text{ mV}$.

Para uma série de curvas catódicas realizadas com desarejamento, conseguiu-se baixar o potencial de corrosão, medido a circuito aberto, até -390 mV. Nestas curvas, obtiveram-se densidades de corrente limite bem menores que as obtidas nas curvas realizadas em meio arejado, indicando que a concentração de oxigênio, no sistema, foi realmente reduzida. Verificou-se, todavia, que o valor da densidade de corrente devido à redução catódica do oxigênio em meios desarejados não permanece constante abaixo de $\sim -500 \text{ mV}$, antes da evolução do hidrogênio. Aparentemente há um enriquecimento em oxigênio no sistema após um certo período de tempo. Duas hipóteses foram consideradas para explicar este comportamento irregular: entrada de ar no sistema depois de iniciada a curva e/ou a ocorrência de uma outra reação que viesse a contaminar a solução. A primeira hipótese, por si só, foi rejeitada pois seria muito improvável que

o fato ocorresse em todas as curvas realizadas em meio desarejado; além do mais, medindo-se o potencial de corrosão após a realização das curvas conseguiram-se, ainda, valores baixos. Tendo em vista uma explicação mais viável na segunda hipótese, mediu-se o potencial do contra-eletrodo de platina, quando o corpo de prova se encontrava na região de potenciais mencionada acima. Encontrou-se que para potenciais inferiores a -400 mV aplicados à amostra, o potencial do contra-eletrodo de platina torna-se superior a $+800$ mV. Isto indica que sobre a platinapõe de ocorrer a reação de desprendimento de oxigênio, o que viria a contaminar a solução neste elemento.

Na fig. 18, representaram-se duas curvas realizadas com latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 desarejado. Nestas curvas, pode-se observar que um maior grau de desarejamento (menor potencial de corrosão) implica um valor mais baixo para a densidade de corrente limite, a qual não chega a ter um valor nitidamente constante como no caso das curvas em meio arejado. As flutuações que se verificam na densidade de corrente limite para valores abaixo de $1,0$ μA , provavelmente devem-se, em parte, à falta de precisão nas medidas, nesta zona.

Por outro lado, observou-se, ainda, na realização de certas curvas, que, embora o potencial de corrosão medido a circuito aberto não fosse inferior a -400 mV, o valor zero para a densidade de corrente no início das medidas potencioestáticas se dava para um potencial ~ -950 mV. Isto significa que a região em torno do potencial de corrosão é muito crítica. É possível, por exemplo, que tanto na curva anódica como na catódica, ocorra uma zona de corrente limite, sendo que um pequeno deslocamento entre elas poderia alterar consideravelmente o potencial de corrosão. Talvez isto ocorresse ao se ligar o circuito para iniciar as medidas potencioestáticas.

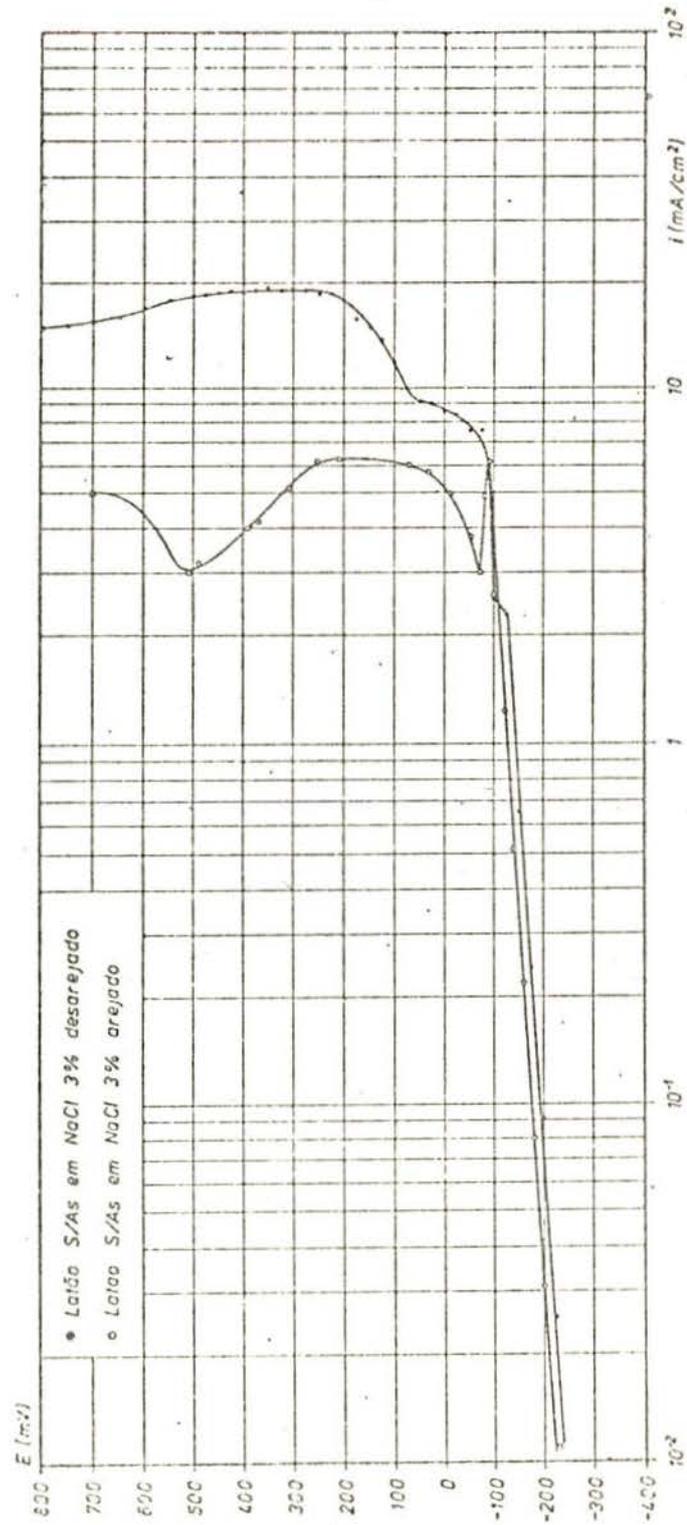


Figura 16 - Curvas de polarização anódicas em NaCl 3%

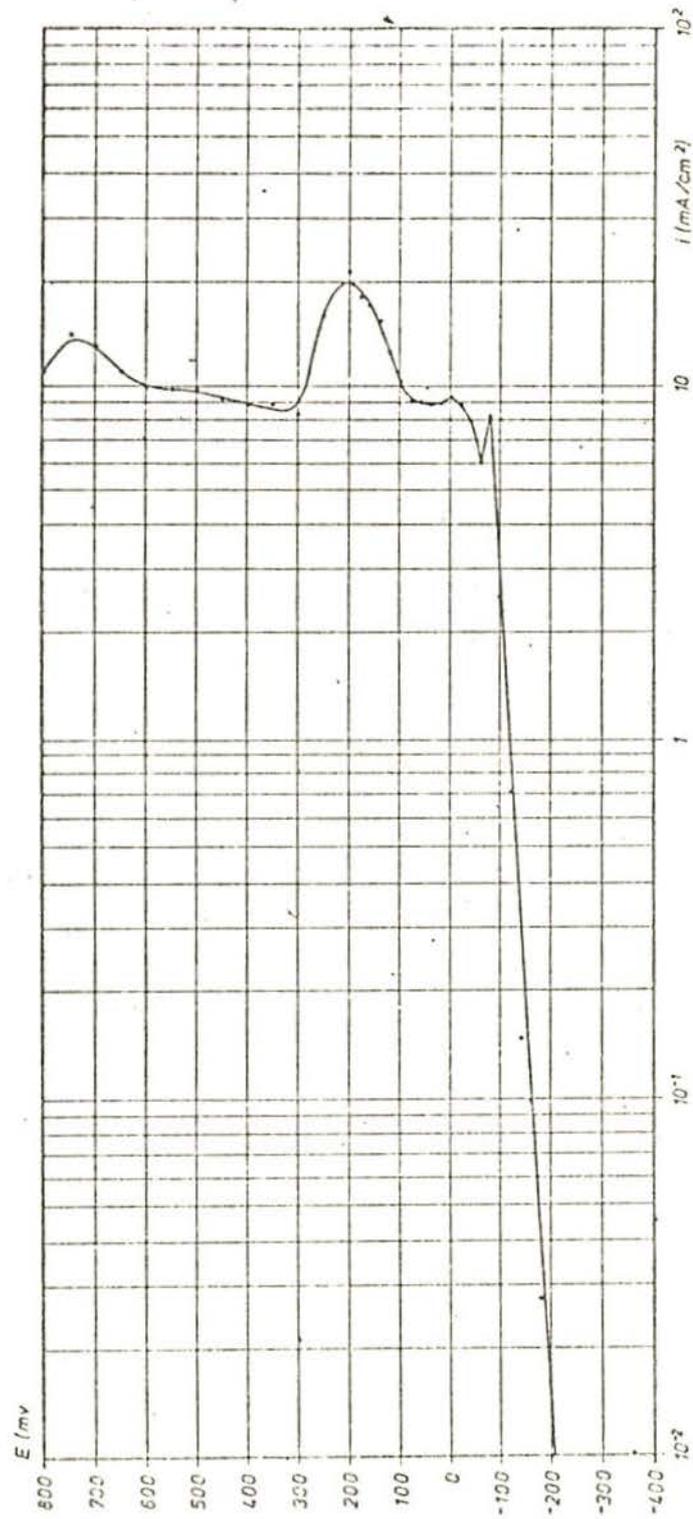


Figura 17 - Curva de polarização anódica do latão arsenical em NaCl 3% desarejado.

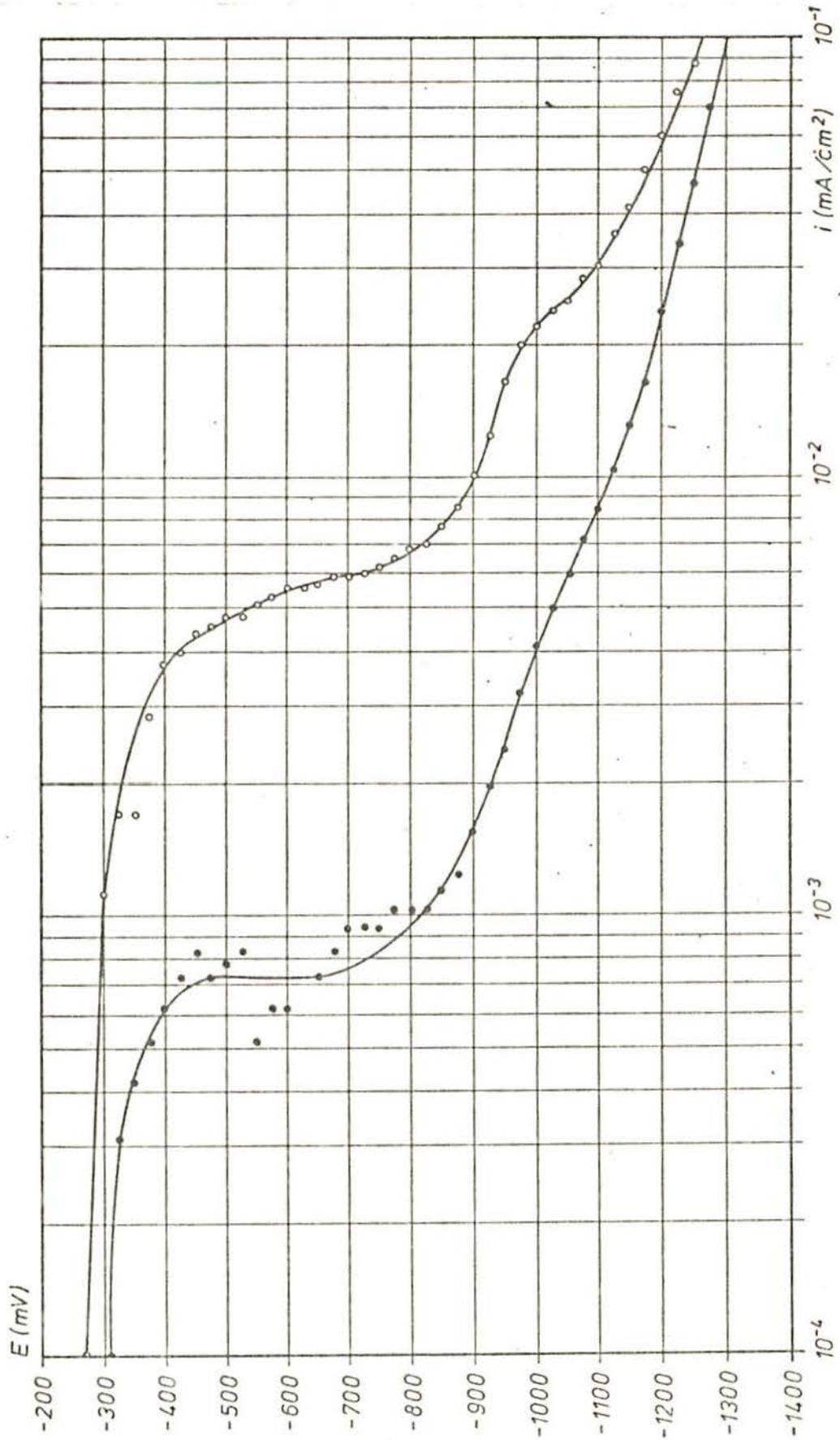


Figura 18 - Curvas de polarização catódicas do latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 desarejado.

II.3.2 - Ensaio a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Cloretos

A aplicação de potenciais constantes e o levantamento de curvas cronogalvanométricas foram realizados para se obterem informações mais precisas a respeito do que ocorre a um determinado potencial. As observações efetuadas durante a realização das curvas de polarização não oferecem uma idéia exata do processo corrosivo a um determinado potencial, porquanto uma escala de potenciais é varrida em um curto espaço de tempo e a superfície da amostra sofre modificações contínuas. Desta forma, os produtos de corrosão formados para sobrepotenciais inferiores atuam no processo posterior, alterando a situação real para sobrepotenciais maiores.

Os resultados dos ensaios a potencial constante realizados com cada um dos dois tipos de latão, em cloreto arejado e desarejado, foram reunidos nas tabelas 1, 2, 3 e 4. Indica-se, nas tabelas, para cada um dos ensaios, o potencial constante aplicado (E), o número da amostra, o potencial de corrosão (E') a duração total do ensaio, a densidade da corrente ao final de uma hora (i_f), as observações realizadas na superfície da amostra, os aspectos da solução e do contra-eletródo de platina, a possível ocorrência de dezincificação e a saída de cobre da liga.

Para fins de comparação das densidades de corrente tomou-se o valor ao final de uma hora, supondo que este é um tempo razoável, para se estabelecer o processo de corrosão sem que seja demasiadamente longo a alterar, de forma decisiva, as condições iniciais do eletrólito.

O termo dezincificação, independente do mecanismo pe

lo qual ocorre, foi empregado sempre que se observaram indícios de cor avermelhada os quais pudessem indicar um enriquecimento em cobre da superfície do latão.

Devido à cor característica do cobre metálico, um enriquecimento nítido em cobre, na superfície, era, muitas vezes, identificado a olho nu. Em geral, ocorria abaixo de grossas películas de produtos de corrosão as quais eram removidas. Este aspecto da superfície foi encarado como uma dezincificação intensa e referida como camada cobreada ou dezincada.

Quando a superfície observada a olho nu não apresentava nenhum vestígio de cor avermelhada a qual se assemelhasse ao cobre metálico, qualquer indício de vermelho nos grãos ou contornos de grão, verificado ao microscópio, foi considerado sinal de enriquecimento em cobre e referido como vestígios de dezincificação.

No caso de não se ter conseguido identificar nenhum sinal de dezincificação do modo como se propôs identificá-la, marcou-se nas tabelas uma interrogação.

Tendo em vista que os produtos de corrosão de zinco são incolores ou brancos e que as soluções utilizadas não continham, de início, cobre, tomou-se como referência para julgar a saída de cobre da liga a coloração da solução e/ou a verificação de depósitos de produtos de cobre sobre o contra-eletrodo de platina.

A tabela 1 representa o conjunto de ensaios a potenciais constantes realizados com o latão sem arsênico em NaCl 3% arejado.

Para os potenciais anódicos abaixo de -150 mV, observou-se em todas as amostras um ataque semilocalizado. O ataque parece ter início no contorno de grão e, ao mesmo tempo que se

aprofunda, vai alargando e envolvendo, também, quase todo o grão. Verificaram-se pites envolvidos, às vezes, por regiões escuras e avermelhadas. Os pites, em geral, apresentavam-se pequenos e de forma irregular. Por vezes, observaram-se, também, pites cristalográficos. Em algumas amostras, ocorreram pites de fundo brilhante que provavelmente são devidos ao polimento eletrolítico. Após 24 horas de exposição, poucos são os vestígios de dezincificação encontrados e nenhum vestígio da presença de cobre na solução ou no contra-eletrodo de platina é notado.

A fig. 19 mostra o ataque preferencial em contorno de grão profundo e amplo observado ao potencial de -200 mV.



Figura 19 - Ataque semilocalizado na superfície do latão sem arsênio em cloreto arejado ao potencial de -200 mV (amostra 41).

Aumento: 200 X

Na fig. 20, pode-se observar um pite de fundo brilhante envolvido por uma região escura e uma auréola avermelhada verificado no latão ao potencial de -250 mV.



Figura 20 - Pites de fundo brilhante envolvidos por regiões escuras e avermelhadas.
(Amostra 38)
Aumento: 500 X

As superfícies das amostras que ficaram sujeitas a potenciais catódicos muito baixos não apresentaram vestígios nítidos de dezincificação após 20 horas, mas ocorreram produtos de corrosão de diversas cores, não identificados, atribuídos a uma mudança acentuada do eletrólito por causa do desprendimento de hidrogênio.

Entre os potenciais de -150 a -100 mV, embora não se verificassem ainda vestígios mais nítidos de dezincificação sobre a superfície, observou-se que a solução após 10 horas toma coloração, indicando a presença de cobre.

Já ao potencial de -50 mV, verificou-se dezincificação nítida após 3 horas. Obteve-se, sobre a superfície da amostra, uma película de óxido arroxeadado, com depósitos brancos e azuis, abaixo da qual observou-se o latão cobreado. Há produtos de corrosão do cobre sobre a platina e na solução.

Acima de -50 mV verifica-se uma crescente tendência à formação de espessas películas vermelhas de produtos de cor-

rosão, abaixo das quais a superfície do latão encontra-se cobreada. Há acentuada saída de cobre da liga que se deposita sobre a platina.

A -13 mV observou-se o desprendimento de uma massa po rosa vermelha, ao lavar os corpos de prova após 24 horas de ex posição. Posteriormente, verificou-se, ainda, sobre a superfí- cie da amostra, uma película vermelho-rubi com depósitos bran- cos e azuis sobre o latão cobreado, fig. 21 (amostra 55).

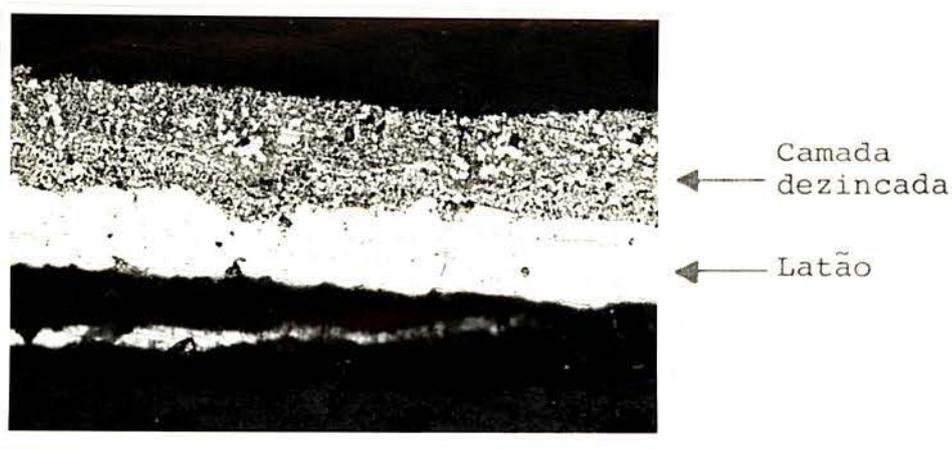


Figura 21 - Camada dezincada no latão sem arsênio em cloreto arejado ao potencial de -13 mV (amostra 55).
Aumento: 200 X

Ao potencial de +25 mV, após 23 horas, ocorre a for mação de uma película vermelho-rubi opaca. O latão abaixo esta- va cobreado conforme mostra a micrografia da fig. 22 (amostra 105).

Ao potencial de +300 mV a superfície do latão apre- sentou-se, após 3 horas, vermelho róseo e sem brilho com um fi- no recobrimento de depósitos azulados, fig. 23 (amostra 89).

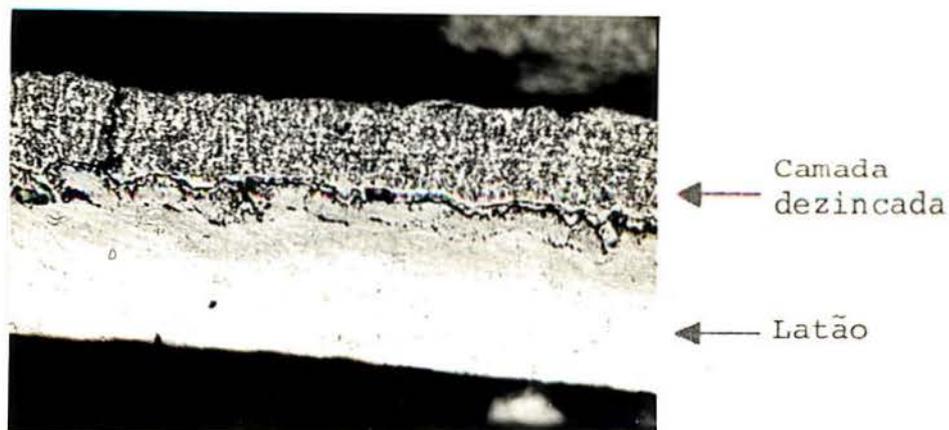


Figura 22 - Camada dezincada no latão sem arsênio em cloreto arejado ao potencial de +25 mV (amostra 105).
Aumento: 200 X

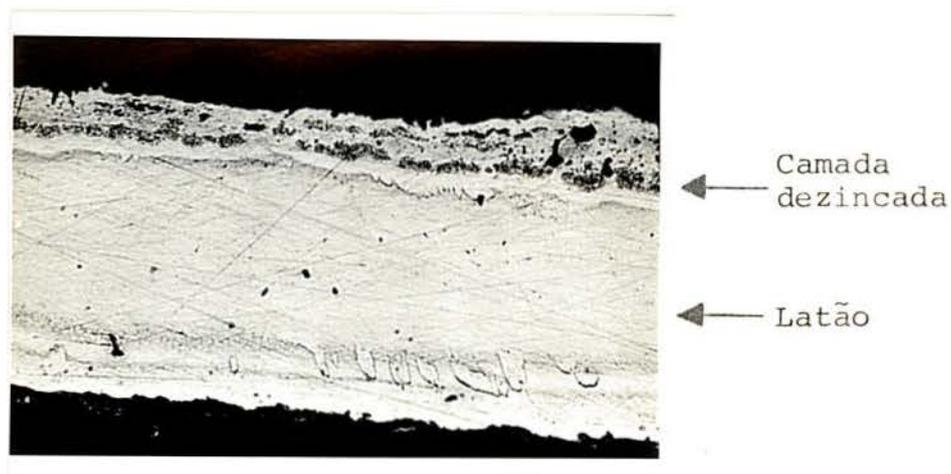


Figura 23 - Camada dezincada no latão sem arsênio em cloreto arejado ao potencial de +300 mV (amostra 89).
Aumento: 200 X

As densidades de correntes registradas em função do tempo para os ensaios aos potenciais de -250 mV e -200 mV estão representadas na fig. 33.

Na fig. 34, mostram-se as curvas cronogalvanométricas

cas para os potenciais constantes de -150 mV, -13 mV e +25 mV.

Na tabela 2, têm-se os ensaios realizados com o latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 .

Abaixo de -200 mV, não foram notados, após 24 horas, vestígios de dezincificação. O latão apresentou ataque intergranular semilocalizado e poucos pites. Não se viu a presença de cobre na solução.

Para potenciais acima de -175 mV, evidencia-se a presença de cobre na solução.

Sobre a superfície da amostra ao potencial de 175 mV, houve a formação de uma película que apresenta cores de interferência (eridescente) e é levemente azincentada por cima, mas o latão abaixo não apresentando vestígios de dezincificação, após 24 horas. Ao potencial de -150 mV, após 24 horas, observa-se uma película vermelha cor de cobre escurecida externamente e que é facilmente removida. Porém o latão abaixo continua amarelo.

A partir de -150 mV, há a formação de espessas películas vermelhas sobre o latão cobreado.

Na amostra ao potencial de -13 mV, o latão, em certas porções, foi quase todo corroído em 21 horas. A maior parte da película vermelho-escura despredeu-se durante o ensaio. A fig. 24 mostra a superfície dezincada do latão.

Ao potencial de +25 mV, após 11 horas, ocorreu a formação de uma película vermelho-clara abaixo da qual o latão encontrou-se dezincado, conforme mostra a micrografia da fig. 25 (amostra 103).

As curvas cronogalvanométricas para os potenciais de -240 mV e -200 mV são vistas na fig. 33 e para os potenciais de -13 mV, +25 mV e -150 mV na fig. 34.

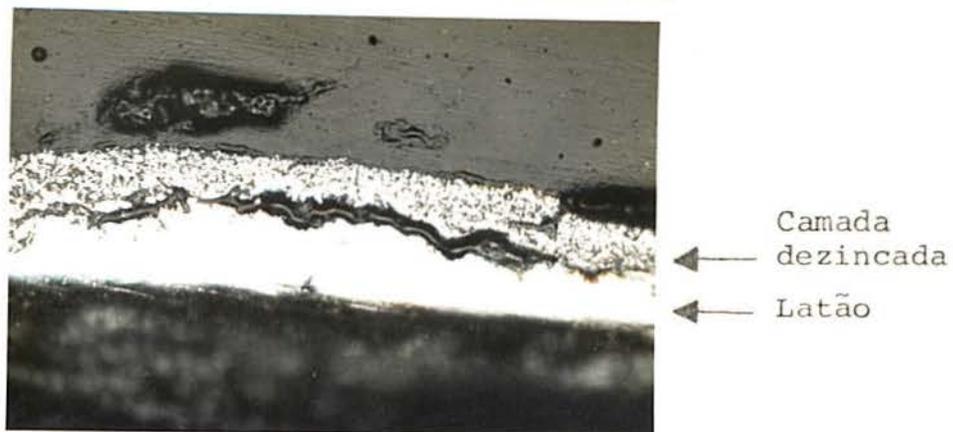


Figura 24 - Camada dezincada no latão sem arsênio em cloreto contendo As_2O_3 arejado (amostra 109).

Aumento: 200 X

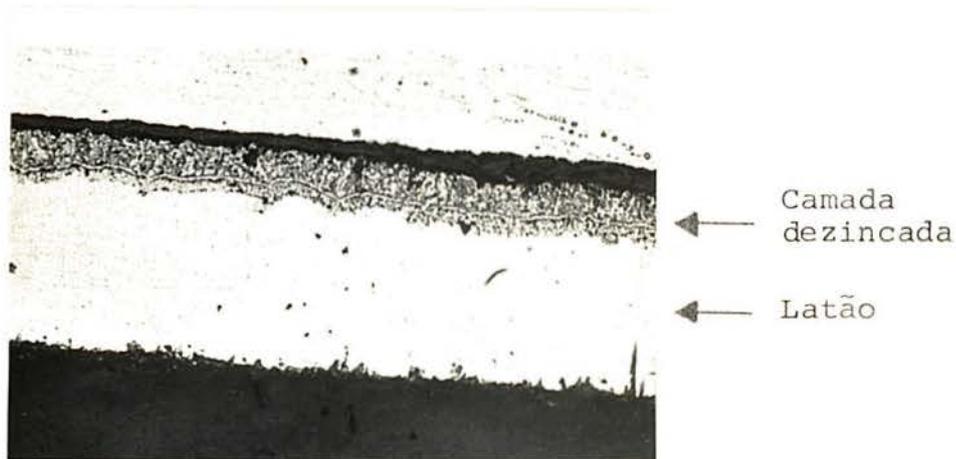


Figura 25 - Camada dezincada no latão sem arsênio em cloreto contendo As_2O_3 arejado ao potencial de +25 mV (amostra 103).

Aumento: 200 X

Na tabela 3, estão contidos os ensaios realizados com o latão arsenical em NaCl 3% arejado.

Para os potenciais abaixo de -200 mV, observa-se um

ataque generalizado com grãos facetados, isto é, os grãos sofrem corrosão mais acentuada segundo planos preferenciais, fig. 26. A ocorrência de alguns pontos escuros, às vezes, mostram um ataque mais localizado. A interferência de cores na superfície mostra a presença de fina película iridescente. Não são notados vestígios de dezincificação após 24 horas.

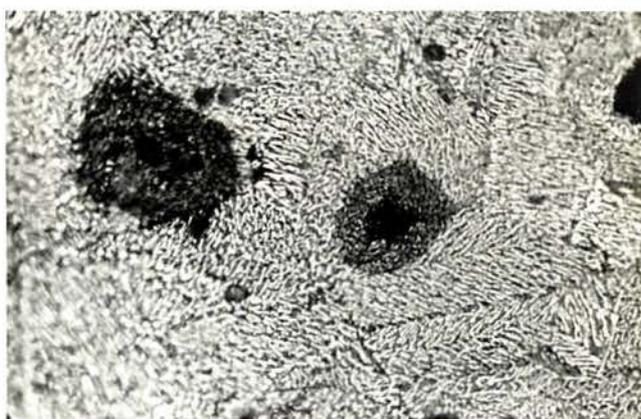


Figura 26 - Corrosão generalizada com grãos facetados no latão arsenical em cloreto arejado (amostra 42).

Aumento: 500 X

Ao potencial de -150 mV já se observam a formação de uma película escura sobre a superfície do latão e algum produto de corrosão cinza. Observa-se a presença de pontos negros, mas não há vestígios de grãos avermelhados e não são notados produtos de corrosão do cobre na solução.

Acima de -150 mV existe a tendência em formar películas pretas mais espessas. Ao se removerem estas películas não se encontraram sinais de dezincificação. O aspecto da solução e da platina, contudo, mostrou saída acentuada de cobre para a solução.

As figuras 27 e 28 representam as micrografias das películas pretas observadas nas superfícies do latão arsenical ao potencial de -50 mV após 3 horas e ao potencial de $+25$ mV após 23 horas, respectivamente.

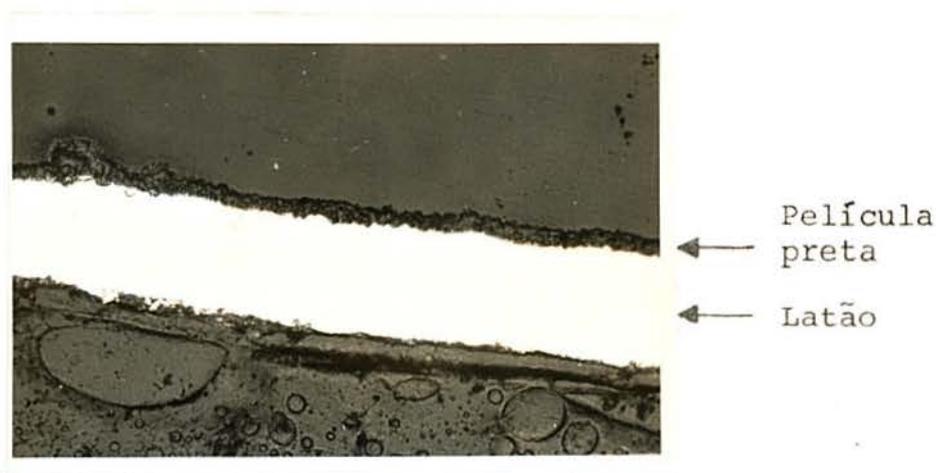


Figura 27 - Película preta no latão arsenical em cloreto arejado ao potencial de -50 mV (amostra 87).

Aumento: 200 X



Figura 28 - Película preta no latão arsenical em cloreto arejado ao potencial de $+25$ mV (amostra 102).

Aumento: 200 X

As curvas cronogalvanométricas para os potenciais de -250 mV, -200 mV, +25 mV e -150 mV estão representadas nas figuras 33 e 34.

Na tabela 4, reuniram-se os ensaios realizados com o latão sem arsênio e o latão arsenical em cloreto desarejado.

O latão sem arsênio em cloreto desarejado ao potencial de -250 mV apresenta, após 24 horas, ataque intergranular e pites, principalmente cristalográficos, conforme mostra a figura 29. Poucos vestígios de dezincificação são notados, mas houve deposição de cobre sobre o contra-eletrodo de platina.



Figura 29 - Ataque intergranular e pites cristalográficos no latão sem arsênio em cloreto desarejado ao potencial de - 250 mV (amostra 52).
Aumento: 500 X

A -200 mV observa-se, após 24 horas, a formação de uma fina camada vermelha com aspecto de cobre metálico sobre o latão amarelo-ouro, fig. 30. Há depósitos de cobre sobre a platina.

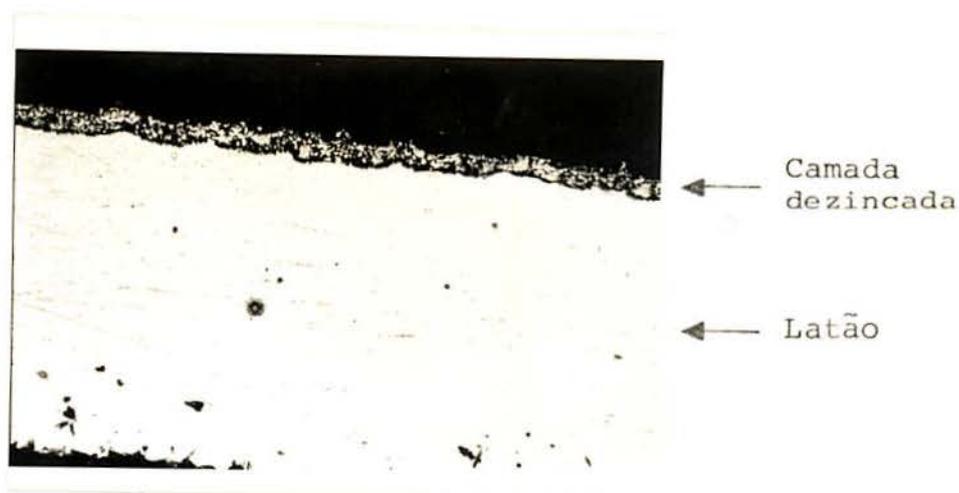


Figura 30 - Camada dezincada obtida no latão sem arsênio em cloreto desarejado ao potencial de -200 mV (amostra 53).

Aumento: 200 X

Ao potencial de -13 mV, verifica-se, já após 1 hora de exposição, a formação de película vermelha mais escura sobre o latão levemente cobreado. Ocorreram depósitos de cobre sobre a platina.

O latão arsenical em cloreto desarejado apresentou após 20 horas ao potencial de -250 mV uma fina película preta que pode ser vista na figura 31 (amostra 114). A faixa mais larga e escura nesta micrografia deve-se à resina. A película é pouco visível.

Ao potencial de -240 mV, depois de 9 horas, verificou-se uma película de cores de interferência sobre a superfície, ocorrendo partes verdes e escuras nos contornos da mesma. Nestes baixos potenciais não se constataram vestígios de dezincificacão sobre o latão arsenical e não se notou a saída de cobre para a solução.

Acima de -200 mV, segue-se uma tendência maior em formar películas pretas sobre a superfície. Não se observou, toda

via, dezincificação abaixo destas películas. Percebe-se, por outro lado, que cobre sai para a solução e se deposita sobre a platina.

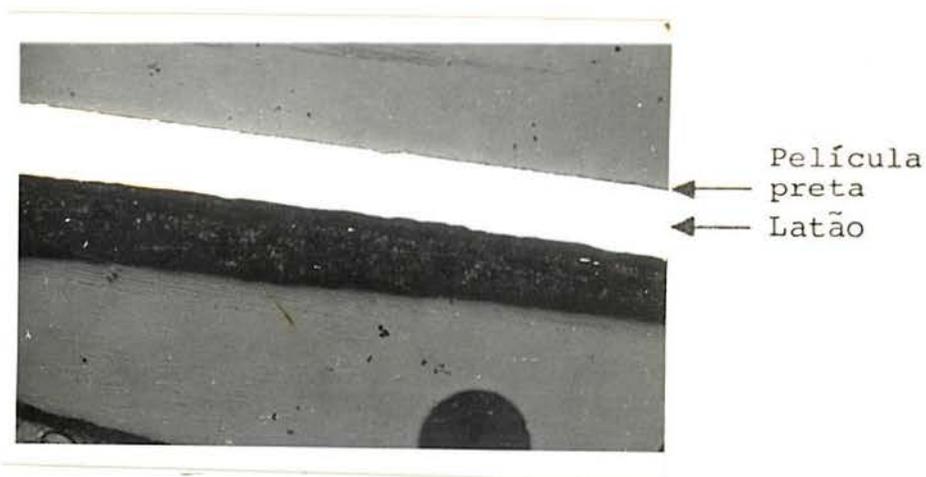


Figura 31 - Película preta obtida no latão arsenical em cloreto desarejado ao potencial de -250 mV (amostra 114).
Aumento 100 X.

A fig. 32 mostra a micrografia da película obtida sobre a superfície do latão arsenical ao potencial de -200 mV, após 17 horas.

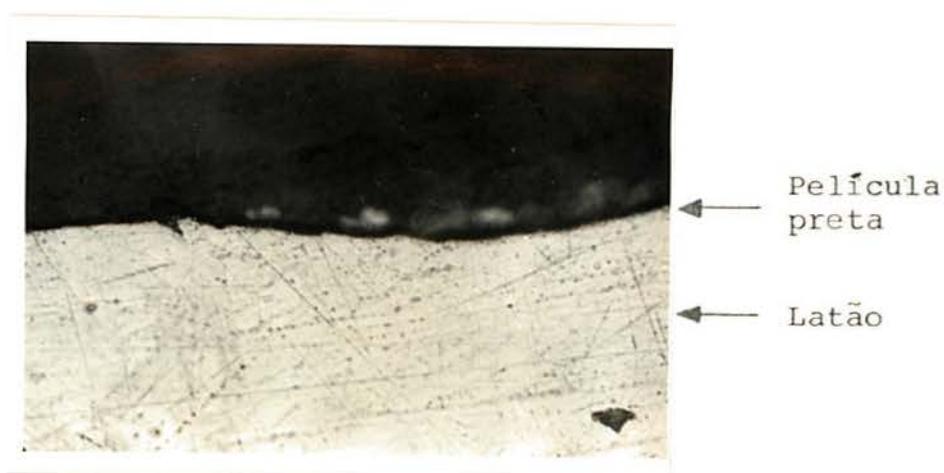


Figura 32 - Película preta sobre o latão arsenical em cloreto desarejado ao potencial de -200 mV (amostra 106).
Aumento: 500 X

As curvas cronogalvanométricas para os potenciais de -250 mV, -200 mV e -13 mV estão representadas nas figs. 33 e 34.

II.3.3 - Curvas de Polarização em Sulfatos

Tendo em vista que os íons cloreto formam complexos com os íons cobre, resolveu-se efetuar alguns ensaios, utilizando-se uma solução em que não houvesse a possibilidade de formação de complexos de cobre, com o objetivo de verificar a influência da formação destes complexos no processo da dezincificação. A solução empregada foi sulfato de sódio 0,25 M.

a) Curvas de polarização em meio arejado

Utilizou-se latão sem arsênio para traçar curvas anódicas e catódicas em solução de sulfato arejado. O potencial de corrosão ao ar situou-se em torno de -45 mV (valor bem mais elevado que em cloretos).

A fig. 35 mostra a curva anódica mais representativa das realizadas. Nota-se que para densidades de correntes intermediárias, a curva segue uma relação aproximadamente linear com inclinação de cerca de 20 mV/déc. A densidade de corrente atinge apenas um máximo por volta de +200 mV, e, posteriormente, decresce e tende a estabilizar-se para potenciais superiores.

Na fig. 36, tem-se representada uma curva catódica obtida através da média visual de duas curvas realizadas nas mesmas condições. Nesta curva, observa-se um pico na densidade de corrente antes de atingir um valor limite entre 20 e 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

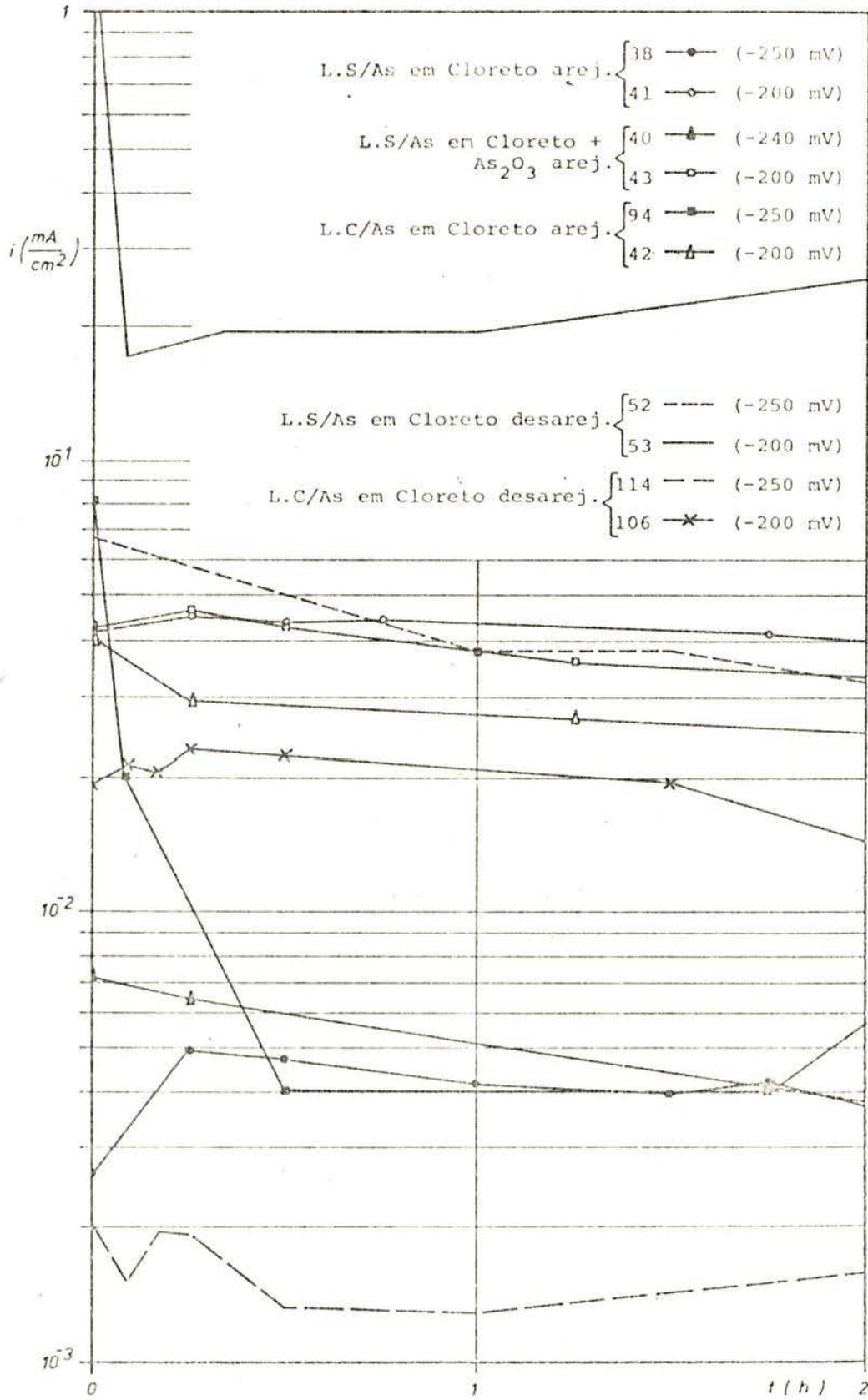


Figura 33 - Curvas cronogalvanométricas em cloretos.

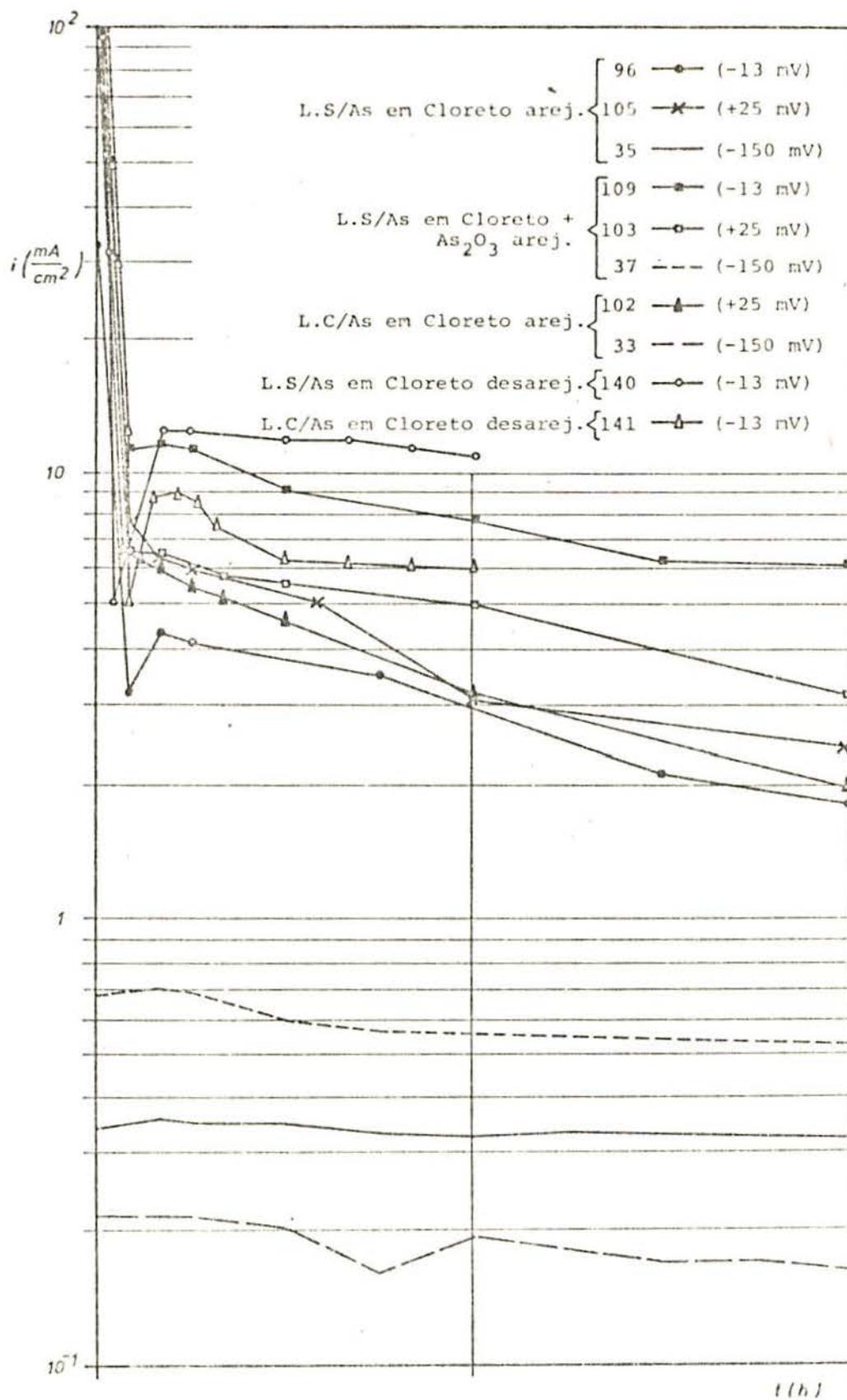


Figura 34 - Curvas cronogalvanométricas en cloretos.

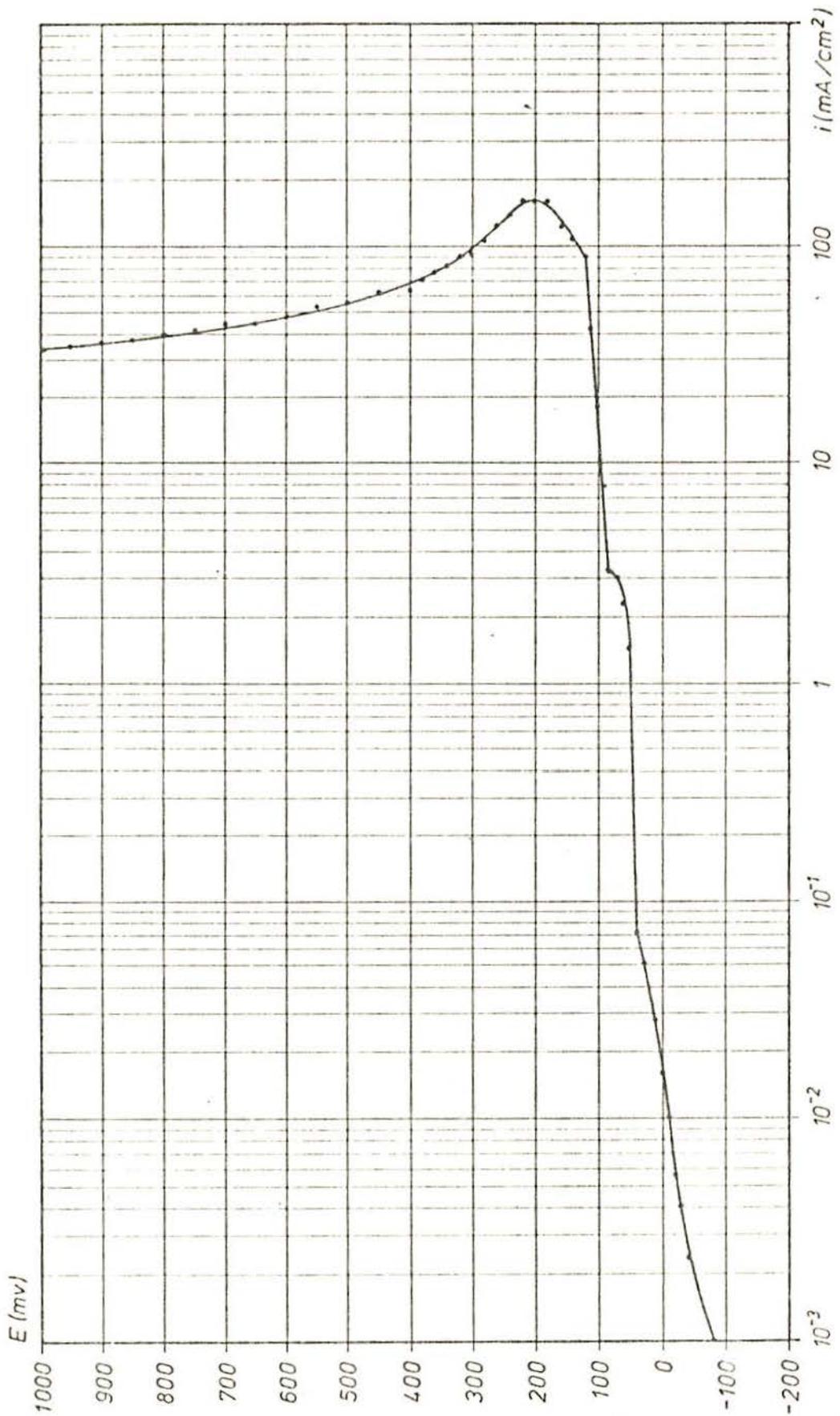


Figura 35 - Curva de polarização anódica para o latão S/As em Na_2SO_4 0,25 M arejado.

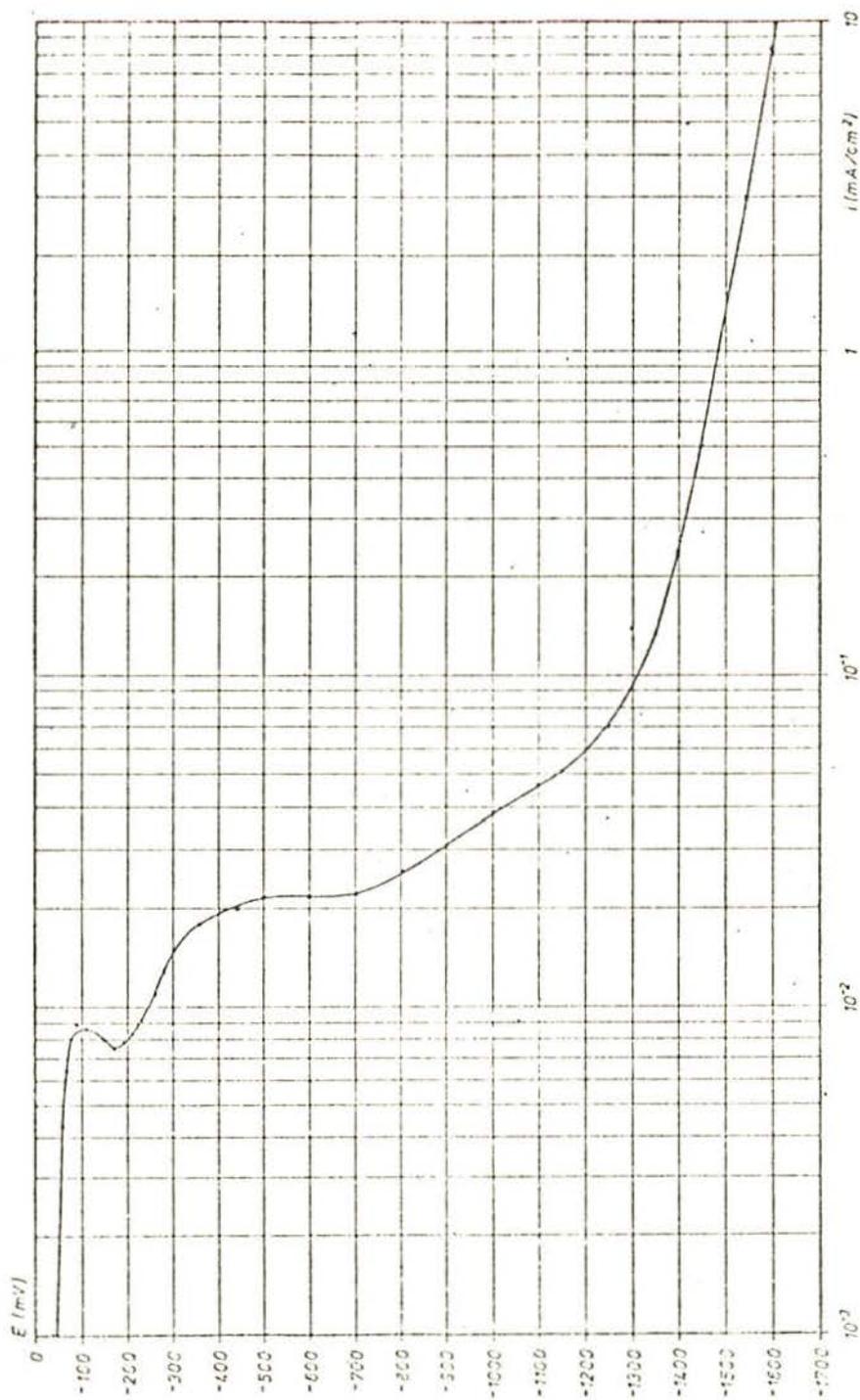


Figura 36 - Curva de polarização catódica para o latão S/As em Na_2SO_4 0,25 M arejado.

b) Curvas de polarização em meio desarejado

Para a realização das curvas em soluções desarejadas de sulfato, utilizaram-se, também, amostras de latão sem arsênio.

Nas curvas anódicas, conseguiu-se baixar o potencial de corrosão até -123 mV, não havendo diferenças notáveis em relação às curvas feitas em meio arejado.

Nas curvas catódicas, conseguiu-se baixar o potencial de corrosão apenas até o valor de -80 mV. Mesmo assim, o valor da densidade de corrente limite foi bastante reduzida ($\approx 0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Verificou-se, entretanto, o mesmo comportamento irregular ocorrido nas curvas catódicas em cloreto desarejado.

II.3.4 - Ensaios a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Sulfatos

As condições e os resultados dos ensaios realizados a potencial constante em sulfatos foram reunidos nas tabelas 5, 6 e 7.

A tabela 5 representa o conjunto de ensaios realizados a potencial constante com o latão sem arsênio em sulfato arejado.

Ao potencial catódico de -200 mV podem observar-se alguns vestígios de dezincificação com grãos avermelhados numa região central da superfície do corpo de prova; para os demais potenciais abaixo de 0 mV, no entanto, não se notaram vestígios nítidos de dezincificação após 24 horas. Ao potencial de -13 mV, ocorreu um ataque mais generalizado com grãos facetados e película translúcida sobre a superfície. Ao potencial de 0 mV, ocorreram alguns pites, pontos escuros, ocorrendo, também, a

formação de uma película vermelho-arroxeadada na parte inferior da superfície da amostra, mas o latão abaixo não se apresentou cobreado. Em nenhum caso se constatou saída de cobre.

Acima de 0 mV, formam-se espessas películas de produtos de corrosão vermelho-arroxeadas e a dezincificação ocorre com muita intensidade.

Ao potencial de +25 mV, após 24 horas, houve a formação de uma película vermelho-arroxeadada sobre uma camada com aspecto de cobre metálico. Esta camada com aspecto acima referido encontrava-se solta sobre a superfície, podendo facilmente ser destacada. O latão abaixo desta, também se apresentou dezincado. A micrografia da fig. 37 mostra o aspecto desta camada cobreada. Observa-se intenso depósito de cobre sobre a platina.

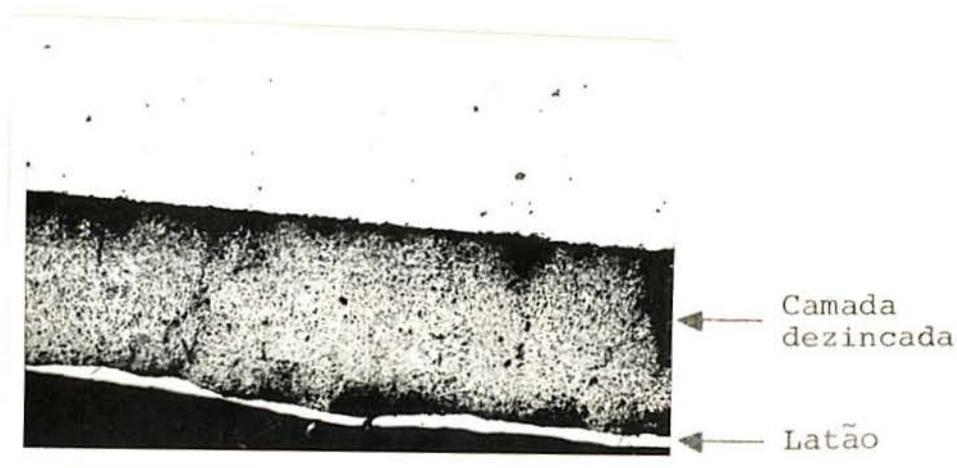


Figura 37 - Camada dezincada no latão sem arsênio em sulfato arejado ao potencial de +25 mV (amostra 54).

Aumento: 100 X

Ao potencial de +300 mV, depois de 1 hora, quase todo o latão tinha sido transformado numa massa vermelha e fofa que se desprende. No latão que restou, localizaram-se partes

amarelas e partes cobreadas. Houve depósitos de cobre sobre a platina.

A tabela 6 representa os ensaios realizados a potencial constante com o latão arsenical em sulfato desarejado.

O latão arsenical não apresentou vestígios de dezincificação nos potenciais investigados, após 24 horas.

Ao potencial de -13 mV, verificou-se uma película escura sobre o latão amarelo, fig. 38 (amostra 70). Não se percebeu presença de cobre na solução.

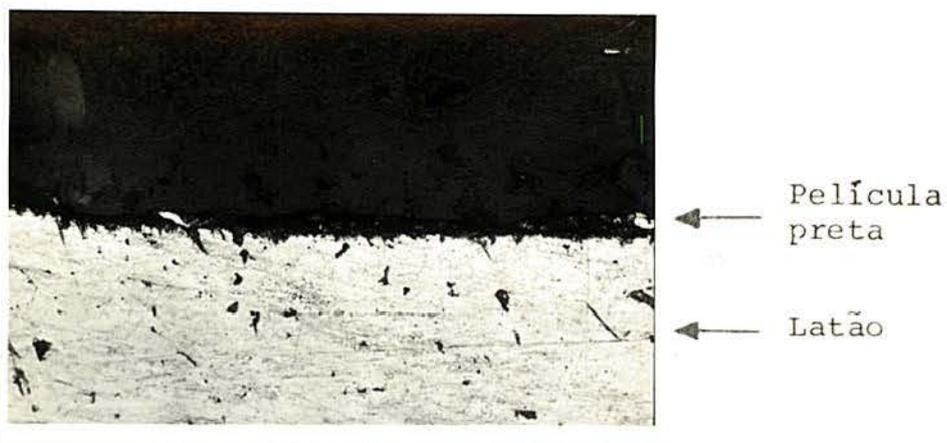


Figura 38 - Película escura sobre o latão arsenical em sulfato arejado ao potencial de -13 mV (amostra 70).

Aumento: 200 X

Para o potencial de $+12$ mV, verificou-se uma película escura com pontos de óxido vermelho sobre a superfície do latão amarelo, e, ao potencial de $+30$ mV, observou-se uma película roxa e avermelhada sobre o latão levemente mais escuro. Em ambos os casos, ocorre saída acentuada de cobre que se deposita sobre a platina e forma produtos de corrosão azuis.

A tabela 7 apresenta os ensaios realizados com o latão sem arsênio em sulfato desarejado.

Aos potenciais catódicos não se observaram vestígios de dezincificação, nem presença de cobre na solução após 24 horas de ensaio.

Ao potencial de -13 mV, observou-se, após 21 horas, uma espessa película roxo-escura com entremeado de amarelo avermelhado, fig. 39 (amostra 57). Esta película apresentou-se compacta e frágil sendo que nas partes onde se desprende, ao ser lavado o corpo de prova, verificou-se o latão abaixo aparentemente sem vestígios de dezincificação. Houve depósitos de cobre na solução.

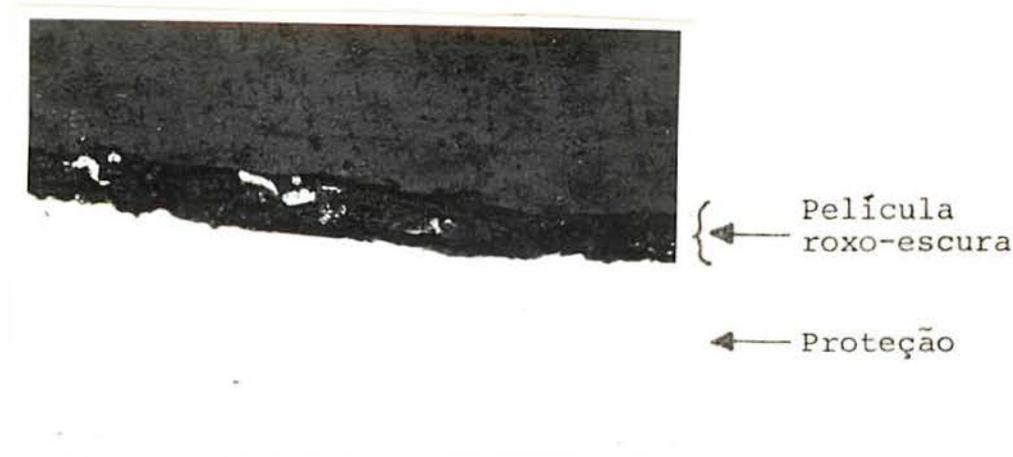


Figura 39 - Película roxo-escura sobre o latão sem arsênio em sulfato desarejado ao potencial de -13 mV (amostra 57).
Aumento: 200 X

Ao potencial de $+25$ mV, verificou-se sobre a superfície da amostra, após 23 horas, uma película marron, abaixo da qual o latão ficou cobreado. A solução apresentou-se verde e o contra-eletródo de platina com depósitos de cobre.

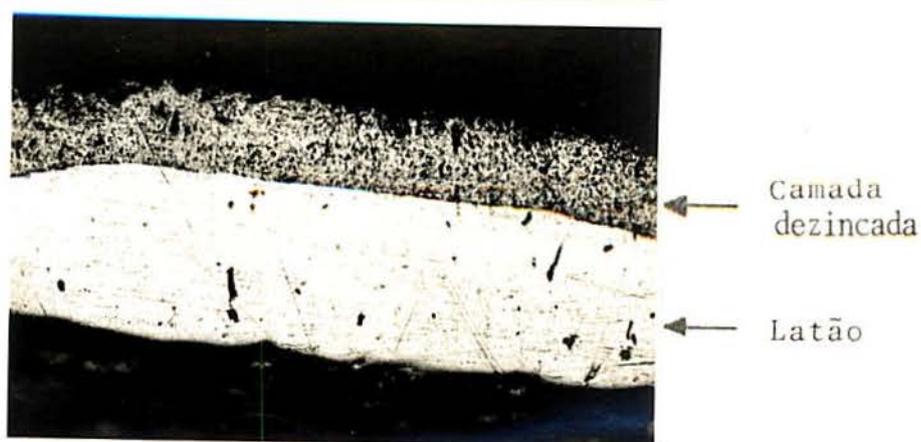


Figura 40 - Camada dezincada no latão sem arsênio em sulfato desarejado ao potencial de +25 mV (amostra 58).

Aumento: 200 X

As curvas cronogalvanométricas traçadas para os ensaios em sulfatos são encontradas na fig. 41.

II.3.5 - Curvas de Potencial de Corrosão em Função do Tempo

Colocou-se uma amostra de latão sem arsênio em cada uma das soluções: NaCl 3%, Na_2SO_4 0,25 M e NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 , e uma amostra de latão arsenical em NaCl 3% e Na_2SO_4 0,25 M. Durante os 15 primeiros dias, mediu-se o potencial, a circuito aberto, destas amostras. As variações do potencial de corrosão em função do tempo estão representadas na fig. 42.

As amostras em cloretos foram conservadas imersas por mais 19 dias. Ao final deste tempo, poucos vestígios de dezincificação com a formação de alguns pontos mais atacados puderam ser vistos no latão sem arsênio, não se lograram encontrar, todavia, estes vestígios no latão arsenical. Todas as soluções apresentaram algodões brancos com alguns flocos esverdeados.

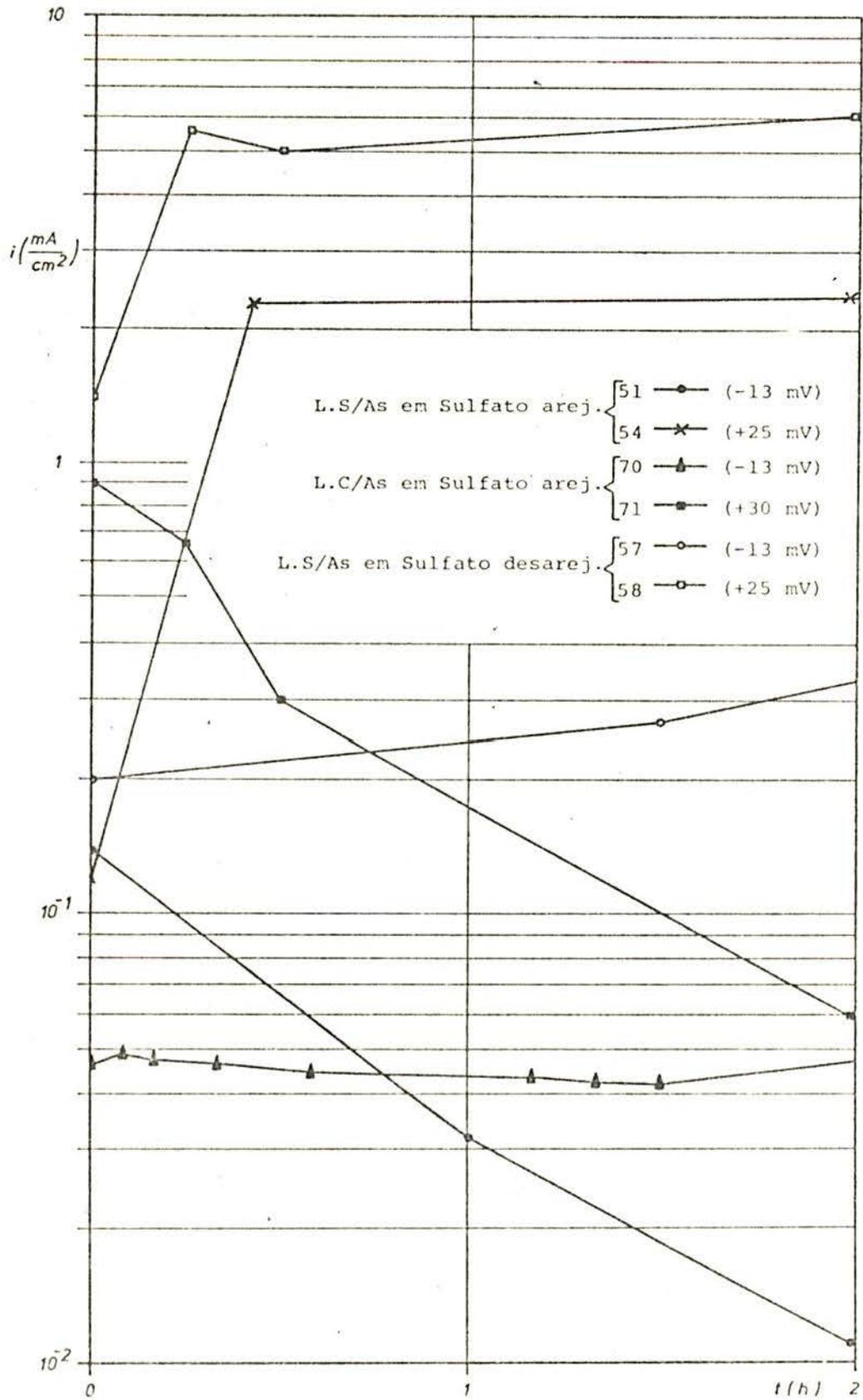


Figura 41 - Curvas cronogalvanométricas em sulfatos.

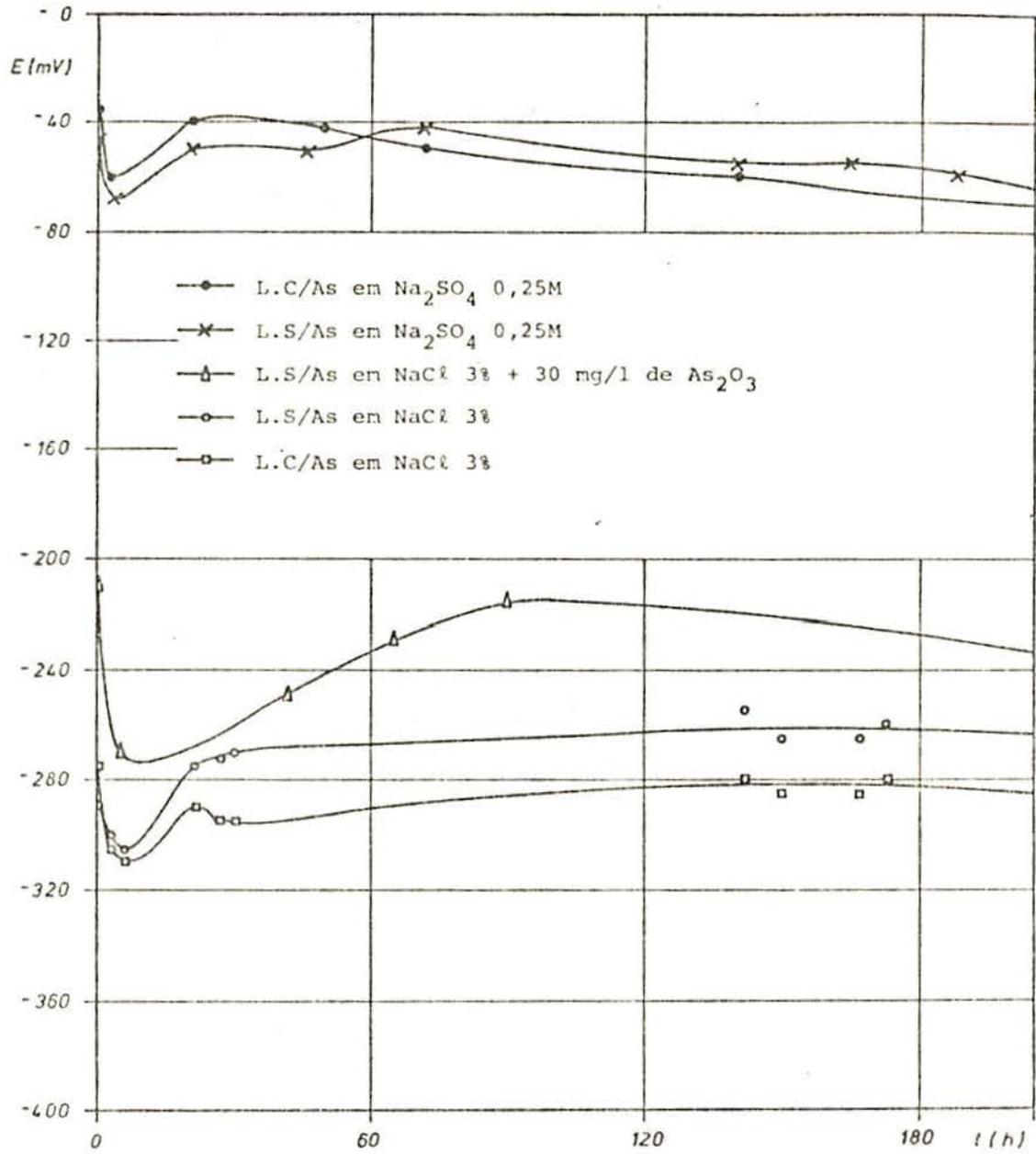


Figura 42 - Curvas do potencial de corrosão em função do tempo.

As amostras em sulfato foram conservadas em solução durante mais 34 dias. Verificou-se, então, que as superfícies estavam recobertas por um produto de corrosão branco salpicado de verde. Abaixo deste, foram encontrados vestígios de dezincificação no latão sem arsênio e um leve escurecimento da superfície do latão arsenical.

II.3.6 - Determinação da Corrente de Corrosão pelo Método da Resistência de Polarização

A corrente de corrosão foi determinada para o latão sem arsênio nas soluções de NaCl 3% e NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 , utilizando-se o método da resistência de polarização. A determinação da corrente de corrosão através de medidas de resistência de polarização é um método antigo, primeiro empregado por Stern e Geary, retomado recentemente por Walter⁽³⁴⁾. A equação que permite calcular a corrente de corrosão é dada por:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3} \times \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \times \frac{I}{\Delta E}$$

onde:

$\frac{1}{2,3}$ é um fator de conversão

β_a e β_c são constantes de Tafel

$\frac{I}{\Delta E}$ corrodância

Para β_a , obteve-se o valor 43 mV/déc., determinado pela média aritmética dos valores obtidos para a inclinação das retas de Tafel, nas curvas de polarização anódicas realizadas com latão sem arsênio, em cloretos.

$\beta_c = \alpha$, pois a inclinação das curvas de polarização

catódicas do latão sem arsênio, em cloretos, é infinita, desde que se suponha que a reação catódica seja a redução do oxigênio que apresente uma corrente limite.

$\frac{I}{\Delta E}$ foi determinado para o latão sem arsênio em NaCl 3% e em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 . Em cada caso, tomaram-se 5 amostras e aplicaram-se 25 mV acima do potencial de corrosão para cada uma, medindo a corrente correspondente e calculando a razão entre a corrente medida e a variação de potencial aplicada. Posteriormente, $\frac{I}{\Delta E}$ foi calculado, fazendo-se a média aritmética para os 5 valores.

O valor de $\frac{I}{\Delta E}$ obtido para o latão sem arsênio em NaCl 3% foi $\sim 0,27 \mu A/mV$ e em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 $\sim 0,25 \mu A/mV$.

As medidas de resistência de polarização são encontradas nas tabelas 8 e 9.

Entrando com o valor de β_c na equação que fornece a corrente de corrosão, temos.

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3} \times \beta_a \times \frac{I}{\Delta E}$$

Através desta expressão, obtiveram-se as correntes de corrosão: para o latão sem arsênio NaCl 3%, $i_{\text{corr}} \cong 5,0 \mu A/cm^2$ e em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 , $i_{\text{corr}} \cong 4,7 \mu A/cm^2$.

Tabela 1: Potenciais constantes aplicados ao latão sem arsênio em NaCl 3% arejado.

$E(mV_{ECS})$	AMOSTRA	$E'(mV_{ECS})$	DURAÇÃO (h)	if	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-1800	82	-190	5	-23 mA	Partes arroxeadas e pontos vermelhos.	límpida	-	?	Não*
-1500	79 80 83 84	-216 -195	1-108	- 1 mA	Partes acinzentadas, escuras e rosadas.	límpida	-	?	Não
-1200	78	-220	22	-40 μ A	Amarela e brilhante, película marron nas bordas.	límpida	-	?	Não
-250	38	-280	48	4,2 μ A	Amarelo-fosco, ataque intergranular, pites, grãos avermelhados.	flocos brancos	-	?	Não
-210	9	-240	2	7 μ A	Amarelo-fosco, ataque intergranular, pites, grãos avermelhados.	límpida	-	Sim	Não
-200	41	-270	47	40 μ A	Amarelo-fosco, ataque intergranular, grãos avermelhados.	turva esbranquiçada	-	Sim	Não
-170	11	-220	8	74 μ A	Película iridescente, ataque intergranular, pites cristalográficos, grãos avermelhados.	turva	?	Sim	?

* Não observável por inspeção visual.

(continuação tabela 1)

$E(mV_{ECS})$	AMOSTRA	$E'(mV_{ECS})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA- ELETRODO DE Pt	DEZINCI- FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-150	10 35	-200 -280	9 30	100 μA 330 μA	Superfície avermelhada e iridescente, atá que intergranular.	turva com flocos esverdeados	Preta	Sim	Sim
-100	12	-200	6	1,6 mA	Óxido-marron, grãos atacados e avermelhados, pontos de Óxido-rubi.	precipitado amarelo	?	Sim	Sim
-50	85	-235	3	1 mA	Óxido roxeado com depósitos brancos e azuis sobre cobre que desprende.	turva verde amarelado azul	Preta	Sim	Sim
-13	55 96	-270 -236	3	5,3 mA	Óxido-rubi com depósitos brancos e azuis; abaixo superfície cobreada.	depósitos brancos, verdes, alaranjados	Preta	Sim	Sim
+25	105	-215	23	3 mA	Óxido-rubi opaco sobre latão cobreado.	verde amarelada, flocos azulados	Preta	Sim	Sim
+300	88 89	-192 -230	21	1,2 mA	Vermelho-rosa sobre latão cobreado. Depósitos esverdeados e azulados.	verde-amarelo	Preta	Sim	Sim

Tabela 2: Potenciais constantes aplicados ao latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As₂O₃.

E(mV _{ECS})	AMOSTRA	E'(mV _{ECS})	DURAÇÃO (h)	if	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-240	40	-270	23	4 μA	Amarelo e brilhante com pontos negros, pites cristalográficos, ataque intergranular.	flocos brancos	-	?	Não*
-200	43	-270	14	36 μA	Amarelo-fosco, ataque intergranular.	turva	-	?	Não
-175	36	-283	26	156 μA	Amarela iridescente, esbranquiçada.	turva, esverdeada	escuro	?	Sim
-150	15 16 37	-250 -230 -295	3-24	120-550 μA	1) película iridescente. 2) película vermelho-cobre sobre latão amarelo.	1) turva 2) turva, esverdeada	19h Preta	Sim	Sim
-13	109	-240	21	7,8 mA	Vermelho-escuro sobre camada cobreada.	precipitado, verde e marrom	Preto	Sim	Sim
+25	103	-213	11	4,8 mA	Vermelho-clara sobre camada cobreada.	Verde, amarelada, alaranjada.	Preto	Sim	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 3: Potenciais constantes aplicados ao latão arsenical em NaCl 3% arejado.

$E(mV_{ECS})$	AMOSTRA	$E'(mV_{ECS})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	94	-267	24	4 μA	Amarela iridescente, ataque generalizado com maclas marcadas.	límpida	-	?	Não*
-240	39	-270	24	3,8 μA	Amarela iridescente, ataque generalizado.	límpida	-	?	Não
-200	42	-270	46	27 μA	Amarela iridescente, cristalina, ataque generalizado, pontos pretos.	pouco turva	-	?	Não
-150	33	-275	28	190 μA	Película escura, produto de corrosão cinza, pontos negros.	turva precipitado esverdeado	-	?	Não
-50	87	-255	3	1 mA	Preta com depósitos azul-claros.	verde amarelado	Preto	?	Sim
-25	102	-225	23	3,2 mA	Película preta sobre latão amarelo.	precipitado verde e alaranjado	Preto	?	Sim
+300	92	-245	3	5,7 mA	Película preta e esverdeada sobre latão amarelo.	precipitado verde e alaranjado	Preto	?	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 4: Potenciais constantes aplicados ao latão sem arsênio em NaCl 3% desarejado.

$E(mV_{ECS})$	AMOSTRA	$E'(mV_{ECS})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	52	-398	25	38 μA	Ataque intergranular, pites cristalográficos, grãos avermelhados.	límpida	marron	Sim	Sim
-200	53	-367	24	197 μA	Película vermelha sobre latão cobreado.	turva	Preta	Sim	Sim
-13	140	-	1	11 mA	Película vermelha sobre latão cobreado.	amarelo com flocos marrons	Preta	Sim	Sim

(continuação tabela 4) Potenciais constantes aplicados ao latão arsenical em NaCl 3% desarejado.

$E(mV_{ECS})$	AMOSTRA	$E'(mV_{ECS})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	114	-305	21	1,3 μA	Película preta sobre latão amarelo.	límpida	-	?	Não*
-240	101	-404	9	9,4 μA	Amarela iridescente, partes verdes e escuras no contorno.	límpida	-	?	Não
-200	106	-280	17	19 μA	Película escura sobre amarelo ouro.	límpida	escuro	?	Sim
-13	141	-	1	6,2 mA	Película preta.	verde amarelado, precipitado, amarelo.	escuro	?	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 5: Potenciais constantes aplicados ao latão sem arsênio em Na_2SO_4 arejado.

$E(\text{mV}_{\text{ECS}})$	AMOSTRA	$E'(\text{mV}_{\text{ECS}})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	93	-35	24	-4,2 μA	Amarela e brilhante.	límpida	-	?	Não*
-200	111	-70	21	-5 μA	Amarela e brilhante com grãos avermelhados na região central.	límpida	-	Sim	Não
-13	51	-43	29	32 μA	Amarela e cristalina, película translúcida com grãos facetados.	flocos brancos	-	?	Não
0	45	-50	24	300 μA	Película arroxeadada sobre camada vermelha e fofa.	límpida	?	?	?
+25	54	-45	29	3,3 mA	Película arroxeadada sobre camada vermelha e fofa.	esverdeada	escuro	Sim	Sim
+300	130	-36	1	11 mA	Película vermelha sobre latão amarelo e cobreado.	azul, amarelado, com precipitado de cobre.	Preta	Sim	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 6: Potenciais constantes aplicados ao latão arsenical com Na_2SO_4 arejado.

$E(\text{mV}_{\text{ECS}})$	AMOSTRA	$E'(\text{mV}_{\text{ECS}})$	DURAÇÃO (h)	i_f	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	95	-33	25	6 μA	Película iridescente sobre amarelo dourado levemente escuro.	límpida	-	?	Não*
-200	110	-23	24	-6,6 μA	Película iridescente sobre amarelo dourado levemente escuro.	límpida	-	?	Não
-13	70	-43	40	44 μA	Película escura sobre latão amarelo	límpida	-	?	Não
+12	73	-62	24	110 μA	Película escura com pontos de óxido vermelho sobre latão amarelo.	depósitos azuis	Preto	?	Sim
+30	71	-40	25	300 μA	Película roxa e avermelhada sobre latão amarelo.	depósitos azuis	Preto	?	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 7: Potenciais constantes aplicados ao latão sem arsênio em Na_2SO_4 desarejado.

$E(\text{mV}_{\text{ECS}})$	AMOSTRA	$E'(\text{mV}_{\text{ECS}})$	DURAÇÃO (h)	if	OBSERVAÇÕES	SOLUÇÃO	CONTRA-ELETRODO DE Pt	DEZINCI FICAÇÃO	SAÍDA DE COBRE
-250	108	-115	21	-1,1 μA	Amarelo-fosco.	límpida	-	?	Não*
-200	117	-78	16	-3 μA	Amarelo-fosco.	límpida	-	?	Não
-46	50	-173	38	2,7 μA (2h)	Azul brilhante, pites irregulares.	límpida	-	?	Não
-13	57	-148	21	270 μA (2h)	Película arroxeadada.	límpida	-	?	Sim
+25	58	-136	23	5 mA 30 min	Película marron sobre camada porosa cobreada.	verde	Preto	Sim	Sim

*Não observável por inspeção visual.

Tabela 8: Medidas de resistência de polarização em NaCl 3%

AMOSTRA	E' (mV _{ECS})	E (mV _{ECS})	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i/\Delta E$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mV)
a	-250	-225	0,1	0,004
b	-230	-205	6,5	0,260
c	-225	-200	12,0	0,480
d	-245	-220	7,7	0,308
e	-245	-220	7,5	0,300

Tabela 9: Medidas de resistência de polarização em NaCl 3%
+ 30 mg/l de As_2O_3

AMOSTRA	E' (mV _{ECS})	E (mV _{ECS})	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i/\Delta E$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mV)
a	-260	-235	3,5	0,140
b	-235	-210	6,5	0,260
c	-235	-210	9,0	0,360
d	-245	-220	8,0	0,320
e	-260	-235	3,7	0,148

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

III.1 - Curvas de Polarização em Cloretos

a) Curvas de Polarização Anódicas em Meio Arejado

A curva de polarização anódica para o latão sem arsênio, em cloreto arejado, fig. 13, apresenta inicialmente uma zona de dissolução aproximadamente linear, abaixo do pico de corrente que se verifica a -80 mV. Esta zona não representa uma zona de dissolução ativa, já que foi observado nesta faixa de po-tenciais, sobre a superfície do latão, acentuado ataque intergranular e formação de pites.

Embora a presença de películas pouco visíveis possa ser notado já a potenciais pouco acima de -200 mV, a formação de películas mais espessas ocorre para os potenciais acima do pico de corrente, observando-se, então, uma zona de dissolução aproximadamente constante. Nesta zona, a densidade de corrente sofre variações entre os valores limites de 3 a 7 mA/cm² e a dissolução parece ser controlada em função das camadas cobreadas e das películas de óxidos avermelhados de cobre sobre a superfície do latão.

A curva realizada com o latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As₂O₃, fig. 14, mostra que, pelo menos, para esta concentração de arsênio na solução, o aspecto geral da curva não é alterado. O quase desaparecimento do pico de corrente provavelmente deve-se à tendência na formação de películas mais espessas a potenciais mais baixos. Acima de -150 mV, já se observam espessas camadas cobreadas.

Na curva obtida para o latão arsenical, fig. 14, a zona aproximadamente linear verificada abaixo do pico de corrente a -75 mV possivelmente representa uma zona de dissolução ativa. Nesta região de potenciais, observa-se ataque generalizado com grãos facetados ("Etched") e pouca tendência ao ataque mais localizado. Para a zona de potenciais acima do pico de corrente, a dissolução, aparentemente, é controlada pela formação de espessas películas negras.

b) Curvas de Polarização Catódicas em Meio Arejado

Nas curvas catódicas, representadas na fig. 15, observa-se uma zona em que se processa a redução do oxigênio com uma densidade de corrente limite entre 20 e $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em todas as curvas, verifica-se que a densidade de corrente limite permanece aproximadamente constante e poderia ser utilizada para avaliar a contribuição catódica nas densidades de corrente anódicas para potenciais próximos ao potencial de corrosão. Abaixo de -1400 mV, verifica-se um aumento importante na corrente catódica, sem dúvida, devido à redução de íons-hidrogênio.

c) Curvas de Polarização em Meio Desarejado

A curva anódica para o latão sem arsênio, em cloreto desarejado, fig. 16, como no caso do meio arejado, apresenta uma zona de dissolução não ativa, já que se observou, também aí, uma forte corrosão localizada. Para potenciais acima de -200 mV, já existe a tendência à formação de espessas camadas cobreadas, que, provavelmente, interferem no quase desaparecimento do pico de corrente. Acima de -50 mV, a dissolução é aproximadamente constante, limitada pela formação de espessas películas vermelhas.

Na curva anódica obtida para o latão arsenical representa na fig. 17, a zona linear parece representar uma zona de dissolução ativa, idêntica àquela observada em meio arejado. O escurecimento da superfície do latão, entretanto, inicia a potenciais mais baixos, razão pela qual, talvez, o pico de corrente é quase invisível. Acima de -50 mV, a dissolução deve estar controlada pela formação de espessas películas negras.

Através das curvas catódicas em meio desarejado, pode-se avaliar até que ponto se conseguiu diminuir a reação de redução do oxigênio. Os valores mínimos efetivamente medidos para as densidades de corrente limite estiveram pouco abaixo de $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como se pode observar, por exemplo, na curva realizada com o latão sem arsênio em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 , representada na fig. 18. Valor idêntico foi encontrado por Wilde e Teterin⁽³⁵⁾ para o cobre puro em solução alcalina de hidróxido de sódio 0,150 N. Estes autores referem-se a tentativas sem êxito em reduzir o valor desta corrente limite, utilizando hidrogênio e hélio purificado.

O fato de em algumas curvas catódicas ter-se obtido um potencial de corrosão em torno de -400 mV e não se ter detectado corrente sensível até aproximadamente -950 mV, leva a crer que o valor da corrente limite devido à redução catódica do oxigênio deve ser bastante insignificante e, em parte, neutralizada por uma corrente anódica também pequena. A existência de uma zona de corrente limite, também na curva anódica, poderia ser uma causa provável por não se conseguir reduzir o potencial de corrosão a circuito aberto. Pickering e Byrne⁽⁶⁾ efetivamente encontraram uma zona de corrente limite na curva obtida para a dissolução anódica, apenas do zinco, a partir do latão α em sulfato de sódio alcalino desarejado, como pode ser visto na fig. 6.

Na fig. 42, representa-se um modelo semelhante para a curva de dissolução anódica do latão em NaCl 3% desarejado. Esta curva mostraria uma região de aumento substancial da corrente acima de -400 mV em que um deslocamento da curva catódica de a para b não alteraria de modo acentuado o potencial de corrosão. Reduzindo-se mais a concentração de oxigênio, poder-se-ia obter uma curva catódica c que eventualmente interceptasse a curva anódica em dois pontos, explicando a impossibilidade de se medir corrente entre x e y, devido à insuficiente sensibilidade do equipamento.

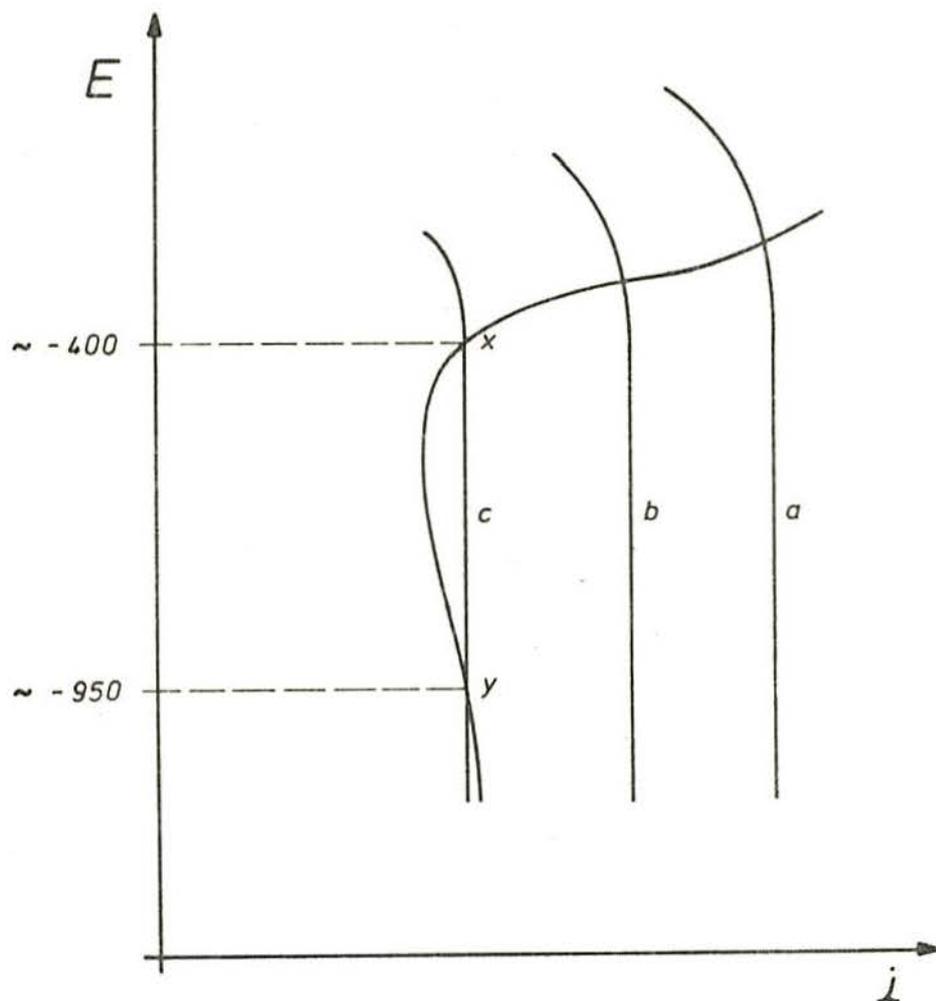


Figura 43 - Modelo para a curva anódica de dissolução do latão.

III.2 - Ensaio a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Cloretos

a) Latão sem Arsênio

Após 24 horas, os ensaios realizados com o latão sem arsênio, em cloreto arejado, mostraram poucos vestígios de dezincificação para potenciais anódicos inferiores a -100 mV. A saída de cobre da liga foi observada a partir de -150 mV. Existem razões, no entanto, para se acreditar que ela possa ocorrer a potenciais inferiores, embora não se tenha observado, em meio arejado, película visível sobre a superfície do metal, muito menos produtos de corrosão do cobre na solução ou no contra-eletrodo da platina.

O potencial de corrosão obtido para o latão em cloreto arejado, conforme se pode ver na tabela 1, variou entre -200 e -280 mV. Estes valores são pouco diferentes do potencial de corrosão do cobre puro que é da ordem de -220 mV⁽³⁶⁾. Isto mostra que o comportamento do cobre puro não é significativamente alterado em virtude da associação dos átomos de cobre e zinco para formar a liga.

* Tendo em vista que, mesmo abaixo de -220 mV, ainda se processa a dissolução de íons-cobre a partir de cobre puro em NaCl 3%, é também viável a sua saída a partir do latão a potenciais em torno do potencial de corrosão do mesmo. Em meio arejado, viu-se que esta dissolução deve processar-se muito lentamente, de tal modo que seus efeitos não são visíveis em um curto espaço de tempo. Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ e Bengough e May⁽¹⁶⁾ teriam verificado películas de produtos de corrosão do cobre sobre a superfície do latão em água do mar depois de três a quatro meses.

O tipo de ataque semilocalizado e a ocorrência de pites cristalográficos observados em meio arejado e desarejado, conforme mostram as figs. 19, 20 e 29, poderiam indicar, talvez, um ataque que tenha iniciado em alguns pontos mais ricos em zinco, em geral no contorno de grão, mas que se processou pela saída de ambos os elementos da liga. Nos contornos de grão, apesar de ter ocorrido uma remoção apreciável de material a nível microscópico, não foram encontrados vestígios de dezincificação como seria de se esperar para uma dissolução apenas de zinco, já que a proporção de cobre e zinco na liga é de 70 para 30. Além disto, os pites cristalográficos implicam a dissolução de planos atômicos sucessivos e, conseqüentemente, a retirada de átomos de cobre e zinco da liga, pois pareceria difícil admitir um rearranjo total dos átomos de cobre restantes dando ainda formas geométricas dos pites.

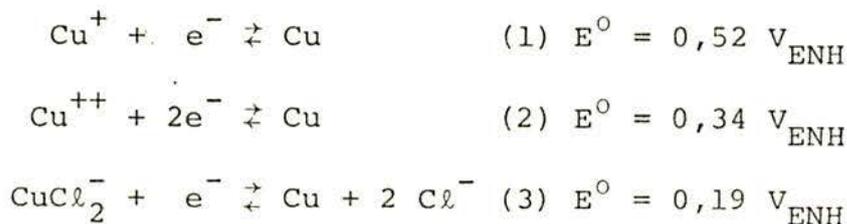
Em meio desarejado, contrariamente ao observado em meio arejado, verificaram-se depósitos de cobre sobre o contra-eletrodo de platina já ao potencial de -250 mV, o que mostra a tendência para a dissolução deste, a potenciais próximos ao potencial de corrosão do latão.

A dissolução do cobre, a partir do latão, poderia ocorrer na forma de íons cuprosos conforme supõe Lucey⁽¹⁷⁾, ou sob a forma de íons cúpricos como propõem Pickering e Wagner⁽⁵⁾ ou ainda, em meio cloretado, sob a forma de complexo, segundo Heidersbach e Verink⁽⁸⁾.

Em cloreto, a dissolução do cobre a partir do latão provavelmente se dá, como propõem Heidersbach e Verink, na forma de complexos, tendo em vista a intensa ação complexante dos cloretos. A dissolução na forma de íons cuprosos poderia também ocorrer, porém seriam imediatamente complexados.

Na ausência de íons-cloreto, a dissolução se processa na forma de íons cuprosos ou cúpricos.

Uma vez que existam íons-cobre na solução, vindos do latão ou contidos já numa solução de cobre, a redeposição destes íons poderia dar-se para potenciais inferiores aos potenciais de equilíbrio das reações:



Lucey⁽¹⁷⁾, em sua teoria para a dezincificação, supõe que a dissolução ocorra na forma de íons cuprosos, formando-se, porém, o cloreto cuproso como primeiro produto de corrosão. A desproporção do cloreto cuproso originaria cobre metálico e íons cúpricos. Em virtude do potencial na interface da frente de dezincificação ser inferior ao potencial requerido para a redução dos íons cúpricos pela reação (2), estes seriam reduzidos a cobre que deposita. Para o latão α , a deposição de cobre pela equação (1) não ocorreria devido ao baixo potencial reversível desta, para as concentrações iônicas efetivamente existentes na frente de dezincificação.

Pickering e Wagner propuseram a redeposição dos íons-cobre pela reação (2). Segundo eles, continuamente seriam formados, sobre a superfície, aleatoriamente, pontos mais nobres em virtude de uma dissolução seletiva do zinco. Estes pontos atuariam como cátodos para a redeposição dos íons-cobre que se dissolvem, em outros pontos, simultaneamente com o zinco. Esta teoria fundamenta-se na diferença da atividade do cobre (na fase metálica) entre estes dois tipos de zonas superficiais, oca-

sionando a modificação do potencial reversível da equação (2).

Heidersbach e Verink⁽⁸⁾, por sua vez, não se preocupam com a atividade do cobre presente na superfície do latão. De acordo com eles, a dezincificação se processa pela redeposição, segundo a reação (3), porque um aumento da concentração de íons complexos de cobre, à medida que inicialmente a dissolução prosseguisse, implicaria um aumento do potencial reversível desta reação até igualar-se ao potencial da amostra, quando, então, se daria a deposição.

Em virtude de não existirem inicialmente íons-cobre nas soluções utilizadas no presente trabalho, supõe-se que, caso houvesse redeposição, esta ocorreria por causa do aumento do potencial reversível decorrente de uma crescente concentração de íons-cobre na solução.

Considerando uma quantidade de 10^{-6} M de íons-cobre no início do processo de dissolução e para a reação (3) uma quantidade de 0,5 M de íons-cloreto, utilizando a equação de Nernst dada por:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Espécies oxidadas}]}{[\text{Espécies reduzidas}]},$$

encontra-se para os potenciais de equilíbrio das reações 1, 2 e 3, respectivamente, os valores: -70 mV, -80 mV e -370 mV.

À medida que a solução se torna mais rica em íons de cobre pela dissolução deste metal, estes valores de potenciais reversíveis sofrem modificações.

Considerando uma concentração de 10^{-3} M de íons-cobre na solução, obtêm-se para as reações 1, 2 e 3 os valores: -100 mV, +10 mV e -190 mV.

Tendo em vista isto, é razoável que Heidersbach e Ve-

rink⁽⁸⁾ tivessem encontrado dezincificação, por redeposição, supondo atuar a reação (3), bem como cobre no contra-eletrodo de platina, para o latão α em soluções ácidas de cloreto 0,1 M aos potenciais constantes de -194 mV após 5 dias e ao potencial de -94 mV após 22 horas.

O fato de apenas partes dos grãos menos atacados sobre a superfície do latão α apresentarem vestígios de dezincificação e o espaço de tempo ser relativamente curto para tal (24 horas), torna difícil aceitar-se um dos mecanismos de dissolução-redeposição para sobrepotenciais anódicos abaixo de -100 mV. Supõe-se que seja mais provável, devido à elevada diferença entre os sobrepotenciais de dissolução para o cobre e zinco existente de início, uma dissolução seletiva do zinco que, no entanto, tendesse para uma dissolução simultânea com o passar do tempo, iniciando-se esta, primeiro nos contornos de grãos. Para tempos bem mais prolongados, talvez, pudesse ser atingida uma situação adequada à redeposição. Em razão disto, supõe-se que as curvas cronogalvanométricas em que as densidades de corrente se estabilizam a valores inferiores ao valor da corrente limite de redução do oxigênio, observadas na fig. 33, representam, principalmente, a dissolução do zinco a partir da liga.

Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ tomam o fato de não terem encontrado dezincificação no latão α , em meio agitado, ao potencial no qual teriam verificado dezincificação em meio não agitado, a favor do mecanismo da dissolução simultânea-redeposição.

Em contraposição às observações destes autores, verificou-se dezincificação sobre a superfície do latão α ao potencial de -200 mV em meio agitado (devido ao borbulhamento de nitrogênio). A fig. 30 mostra a micrografia da camada dezincada obtida no latão, nesta situação. O pico inicial na curva crono-

galvanométrica, fig. 33, para esta amostra (53) é interpretado como saída seletiva do zinco que, em seguida, é retardada porque se forma uma camada pobre neste elemento sobre a superfície, o que corresponde a uma diminuição da corrente, como efetivamente se observa.

A partir de -100 mV, observa-se sobre o latão α , em meio arejado e desarejado, a formação de películas mais espessas e avermelhadas. Analisando o diagrama de Pourbaix⁽³⁷⁾ para o cobre em cloretos, pode-se verificar que em soluções aquosas neutras, como é o caso da solução aqui utilizada, existe a possibilidade para a formação de um ou mais óxidos deste elemento. Estas películas, embora não analisadas, por suas cores típicas de vermelho-rubi ou marrons devem corresponder ao óxido cuproso, respectivamente, anidro (Cu_2O) e hidratado ($\text{Cu}(\text{OH})$). Os depósitos brancos provavelmente indicam a presença de cloreto cuproso (Cu_2Cl_2) e os depósitos azuis algum produto cúprico, talvez oxicloreto cúprico. Filmes de óxido cuproso idênticos foram reportados por Bengough e Hudson⁽¹¹⁾ no latão 70:30 em água do mar. Estes mesmos autores observaram, também, cristais de cor rubi, de óxido cuproso sobre a superfície do latão dezincado em água destilada após cinco meses.

A potenciais mais elevados, como a +300 mV, as películas vermelhas pareciam opacas e bem mais claras. Não se encontram algum vestígio do óxido cúprico anidro (CuO), tipicamente negro, como seria de se esperar já que medidas do pH da solução indicaram não ocorrer aumento de acidez. Observou-se, no entanto, fino recobrimento de uma película azul-clara que poderia corresponder a este óxido hidratado. A retirada destas películas mostrou sempre o latão dezincificado, com camadas cobreadas vistas a olho nu, conforme se observa nas figs. 22, 23 e 30.

É bastante difícil poder-se identificar estas camadas como cobre redepositado ou residual, no entanto, é certo que elas não mostram a dissolução estequiométrica que Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ propõem para o latão em cloreto 0,1 M acima de aproximadamente -50 mV.

A dezincificação que se viu debaixo da película de óxido no latão sem arsênio ao potencial de -50 mV (tabela 1), em meio arejado, tinha a aparência de cobre solto depositado. Heidersbach e Verink⁽⁸⁾ teriam obtido redeposição do cobre sobre o latão aplicando um potencial externo semelhante, \sim -40 mV, mostrando que a redeposição poderia ocorrer bem acima do potencial de equilíbrio para a reação (3) (com concentração iônica 10^{-3}) em cloreto ácido 0,1 M.

A potenciais superiores a -100 mV, verificam-se, em quantidade cada vez maior, na solução produtos de corrosão azuis e verdes que devem corresponder provavelmente a hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) e cloreto cúprico (CuCl_2) respectivamente, provenientes dos íons CuCl_2^- formados anteriormente. Isto indica que poderia ser atingida, também, uma concentração de íons cúpricos, tal que a redeposição pudesse ocorrer pela reação (2) abaixo de +100 mV, por exemplo.

Na fig. 22, no entanto, pode-se notar abaixo da película, supostamente de cobre poroso, o latão mais escuro que poderia representar uma zona de difusão para o zinco, conforme supõem Pickering e Byrne⁽²⁰⁾ para a dissolução das ligas Cu-Au e Cu-Zn pela saída seletiva do elemento menos nobre. Este fato indicaria que ambos os mecanismos: dissolução seletiva e redeposição, possam, talvez, ocorrer ao mesmo tempo.

A potenciais mais elevados, como a +300 mV, seria difícil explicar a dezincificação através de um mecanismo de rede

posição, por causa dos valores muito elevados de potencial, a menos que se assumisse na película de produtos de corrosão, uma elevada queda ôhmica ($I \times R$) ou se pressupusesse que a superfície metálica estivesse a um potencial muito inferior ao medido externamente, conforme sugeriu Lucey⁽³²⁾, o que não é evidente. A camada cobreada que se viu no latão a +300 mV, fig. 23, tinha o aspecto de um latão muito rico em cobre como o chamado latão vermelho. Esta camada era bem mais fina do que as observadas a potenciais mais baixos como a -13 e +25 mV, podendo representar uma camada de liga rica em cobre remanescente. O recobrimento azulado que se supõe corresponder ao CuO hidratado provavelmente não se formou sobre a superfície, mas foi depositado a partir da solução.

b) Efeito do Arsênio

Os ensaios realizados com o latão sem arsênio em cloreto contendo arsênio (tabela 2) mostraram, aos potenciais anódicos abaixo de -150 mV, um ataque localizado idêntico ao verificado sem a presença de As_2O_3 na solução, porém não foram observados os vestígios de dezincificação. Comparando as curvas cronogalvanométricas nas figs. 33 e 34 para os mesmos potenciais nos dois casos, vê-se que as densidades de corrente são da mesma ordem de grandeza. Isto mostra que a presença do arsênio não interferiu, praticamente, na dissolução da liga e, portanto, não impediu a saída do cobre.

Muitos autores^(16,32,25) são da opinião que o arsênio realmente não evitaria a dissolução de ambos os constituintes do latão, mas evitaria de alguma forma, a redeposição do cobre sobre a superfície. Bengough e May⁽¹⁶⁾, por exemplo, não teriam encontrado cobre redepositado sobre o latão imerso durante sete

dias em cloreto cúprico 1/64 N com $13,3 \times 10^3$ ppm de As_2O_3 . Segundo eles, o arsênio, muitas vezes, apareceria na forma de um filme preto muito tênue de arsênio metálico finamente dividido ou sob a forma de um arsenieto de cobre na superfície dos cristais de latão e, possivelmente, ele atuaria como um transportador de oxigênio para a superfície do latão, oxidando os primeiros produtos de corrosão, embora não se explique claramente este mecanismo.

Ao potencial de -175 mV, observou-se sobre a superfície do latão uma película esbranquiçada que, pelo diagrama de Pourbaix⁽³⁸⁾ para o arsênio, dificilmente corresponderia a arsênio metálico, pois este é estável para potenciais abaixo de ~ -390 mV. É possível que corresponda a algum arsenieto de cobre.

Acima de -150 mV notou-se que a presença de As_2O_3 na solução não teve efeito sobre a dezincificação no latão, o que pode ser visto pelas camadas cobreadas nas figs. 24 e 25.

Tudo indica que a concentração de As_2O_3 utilizada, 30 ppm, foi suficiente para inibir a dezincificação apenas a potenciais próximos ao potencial de corrosão, quando houve pouca dissolução de cobre.

Ensaio realizado por outros autores^{(16) (25)} mostram que a quantidade de arsênio necessária na solução, para inibir a dezincificação, dependeria da proporção deste em relação aos íons-cobre presentes.

No latão arsenical, tanto em meio arejado como desarejado (tabelas 3 e 4), não se observou vestígios de dezincificação, muito menos camadas cobreadas, após 24 horas, em todo o intervalo de potenciais entre -250 mV e +300 mV. Em casos especiais verificou-se, em lugares de muito difícil acesso ao ele-

trólito, vestígios de grãos dezincados.

Aos potenciais próximos ao potencial de corrosão, verificou-se, conforme mostra a fig. 26, o aparecimento de um ataque generalizado com grãos facetados, e uma fina película iridescente sobre a superfície. Não houve o ataque intergranular e a formação de pites cristalográficos observados no latão sem arsênio. Alguns indícios de ataque mais localizado foram encontrados, por causa da presença de pontos pretos que podem ser vistos na fig. 26. Supõe-se que este seja o tipo de ataque por pite cuja ocorrência Lucey relaciona com a inibição da dezincificação do latão α . O produto de corrosão escuro que envolve os pontos de ataque mais restrito, provavelmente, corresponde a óxido cúprico, proveniente do óxido cuproso encontrado no interior dos pites por este autor.

A não susceptibilidade do latão arsenical ao ataque intergranular, foi constatada, também, por Lynes⁽²⁴⁾. Segundo este autor não ocorreu ataque deste tipo no latão comum e no latão do almirantado contendo inibidores como arsênio, antimônio e fósforo, depois de duas semanas em solução 5% cloreto cúprico + 5% óxido clorídrico, embora também não o tivesse encontrado no latão sem inibidores.

Os diferentes tipos de ataque observados no latão com e sem arsênio parecem indicar uma obstrução às áreas susceptíveis ao ataque localizado. As curvas cronogalvanométricas para o latão arsenical nas figs. 33 e 34 mostram, em geral, um decréscimo na densidade de corrente nos primeiros minutos, indicando a possível formação de algum filme que já se torna visível ao potencial de -150 mV. À medida que o potencial aumenta, estes filmes tornam-se mais espessos e escuros, conforme mostram as micrografias nas figs. 27 e 28. Não logrou-se observar

vestígios de dezincificação na superfície do latão, por debaixo destes filmes.

Filmes negros sobre a superfície do latão arsenical foram observados por vários pesquisadores^(16,24,25) que supõem o mesmo ser constituído de arsênio metálico finamente dividido ou algum composto deste.

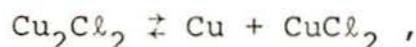
Em concordância com Fink⁽²⁵⁾ e Lucey⁽³²⁾, verificou-se que a presença do arsênio como elemento de liga no latão não impede a saída do cobre do metal, pelo menos acima de -150 mV quando se observou produtos de corrosão verdes na solução, provavelmente correspondendo ao oxiclreto de cobre, bem como depósitos de cobre sobre o contra-eletrodo de platina.

É difícil, a partir dos presentes dados, prever algum mecanismo pelo qual o arsênio atue na inibição da dezincificação. O mecanismo proposto por Bengough e May⁽¹⁶⁾, supondo que o arsênio atue como um portador de oxigênio para a superfície, oxidando os primeiros produtos de corrosão, talvez, ocorresse, pois então o óxido cuproso rapidamente seria transformado em óxido cúprico negro.

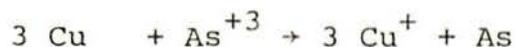
De acordo com Fink⁽²⁵⁾ e Lucey⁽³²⁾, o fato de pequenas quantidades de arsênio dentro da liga, como 0,04% utilizado no presente trabalho, serem eficientes para inibir a dezincificação, mostraria que ele deve atuar de um modo diferente ao de impedir a redeposição do cobre, apenas pela formação de compostos com este. Estes autores são da opinião que o arsênio realmente não impediria o passo para a redeposição do cobre, mas interferiria alterando a solução e teria prioridade sobre o cobre na redeposição.

Segundo Lucey⁽³²⁾, o primeiro produto de corrosão sempre seria o cloreto cuproso e o arsênio interferiria basicamen-

te na desproporção dada por:



através do par de reações:



Desta forma, o arsênio impediria a redeposição do cobre metálico e dos íons cúpricos resultantes da desproporção, ao mesmo tempo que seria regenerado. Este autor demonstrou que a dezincificação do latão α , em cloreto cuproso, não se daria pela redução de íons cuprosos, mas ocorreria, principalmente, pela redução dos íons cúpricos, em razão do potencial na frente de avanço da dezincificação ser bem inferior ao potencial requerido para a redeposição destes. Mostrou ainda, através de testes, a possibilidade da deposição do arsênio, embora isto exija um pH igual ou menor que 1 na frente de avanço da dezincificação.

O mecanismo inibidor, proposto deste modo, é coerente para um mecanismo de dezincificação do tipo dissolução-redeposição, todavia não explicaria a inibição para qualquer outro mecanismo de dezincificação.

c) Influência do Oxigênio

Comparando os ensaios realizados em meios arejados e desarejados, tanto para o latão sem arsênio como para o latão arsenical, verifica-se, em geral, densidades de corrente mais elevadas em meios desarejados. Esta diferença, principalmente para o latão sem arsênio, é maior do que seria de esperar em virtude de não se ter mais sobreposta a corrente catódica devido à

redução do oxigênio que é da ordem de 20 a 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de acordo com as curvas da fig. 15.

Uma hipótese provável para explicar este fato, seria a de o oxigênio poder influir na velocidade de crescimento e transformação do óxido cuproso. Em conseqüência, possivelmente, haveria, ainda, uma modificação do pH da solução próximo ao corpo de prova que também poderia influir de alguma forma. Outra hipótese, talvez, seria a de o oxigênio poder mudar as características das películas, tornando-as mais resistentes, dificultando a saída de cobre e zinco da liga. Estas hipóteses são bastante viáveis, já que se observou um tom de vermelho diferente nas películas do latão sem arsênio, de um meio para outro. A potenciais mais baixos, não se observou películas espessas, mas seguramente poderiam existir películas finas como foram encontradas e identificadas por Kruger⁽³⁹⁾ para cobre em água, por exemplo. Este autor encontrou certa diferença nos filmes obtidos na presença e ausência de oxigênio.

III.3 - Curvas de Polarização em Sulfatos

a) Curvas de Polarização em Meio Arejado

As curvas anódicas obtidas para o latão sem arsênio em sulfato arejado, fig. 35, mostram uma zona de aumento substancial da corrente com pouca polarização, até atingir-se, tal como no caso de cloretos, um máximo da corrente, em torno de um potencial de +150 mV. Nesta zona, não existe uma tendência tão grande ao ataque localizado, quanto a observada em cloretos, podendo representar uma zona de dissolução mais generalizada. A partir de +150 mV, observa-se uma densidade de corrente alta, representando uma zona em que se formam espessas pelícu-

las roxo-avermelhadas.

As curvas catódicas mostram a zona de redução do oxigênio com uma corrente limite da mesma ordem de grandeza que a em cloretos, fig. 36. O pico da corrente observado antes de ser atingido o valor limite, provavelmente, representa a sobreposição de uma corrente anódica bastante importante nesta zona, já que se observou, às vezes, vestígios de dezincificação a potenciais catódicos como, por exemplo, a -200 mV, indicado na tabela 5.

b) Curvas de Polarização em Meio Desarejado

Os problemas na realização de curvas desarejadas em cloretos, repetiram-se com o sulfato.

As irregularidades já descritas, devem atribuir-se, também aqui, à zona de corrente limite anódica que realmente existiria para o latão α em sulfatos, de acordo com dados obtidos por Pickering e Byrne⁽⁶⁾, fig. 6.

III.4 - Ensaio a Potencial Constante e Curvas Cronogalvanométricas em Sulfatos

Uma característica diferente em sulfatos, (mostrando a influência dos íons complexantes sobre o latão, no caso dos cloretos) foi o valor do potencial de corrosão, bem mais elevado, da ordem de -45 mV, em meio arejado.

No latão sem arsênio em sulfatos, tanto em meio arejado como desarejado, observou-se muito poucos vestígios de dezincificação, depois de 24 horas, abaixo de -200 mV; nesta zona Pickering e Byrne⁽⁶⁾ mostram, fig. 6, a saída apenas de zinco da liga.

A potenciais próximos ao potencial de corrosão, verificou-se um ataque mais generalizado e a formação de películas de espessura reduzida. Em meio desarejado, observou-se a formação de fina película azul brilhante, e poucos pites irregulares, apresentando, estes, sinais de dezincificação, mostrando que a película, em alguns pontos, não impede o ataque localizado ao metal; em meio arejado, observou-se uma película translúcida (com aspecto de parafina) que talvez corresponda a algum produto de corrosão do zinco. A -13 mV, já se observou, neste meio, a formação de película roxa-escura, abaixo da qual não houve de zincificação, fig. 39. Esta zona de potenciais, próxima ao potencial de corrosão, representa uma zona na qual existe a possibilidade termodinâmica, ao mesmo tempo, de dissolução dos íons pela reação (2) ou (1) e ainda a formação de óxidos, portanto uma zona em que se tem várias reações possíveis e, provavelmente, todas ocorrendo simultaneamente em menor ou maior grau.

A partir de -13 mV formam-se, em meio arejado e desarejado, películas que se supôs serem de óxido cuproso, caracteristicamente diferentes das que ocorreram em cloretos, por suas cores arroxeadas. Pickering e Byrne⁽⁶⁾ teriam encontrado também este óxido, indentificando-o por raios-X, porém apenas acima de ~ 60 mV. Retirando estas películas de produtos de corrosão, observou-se o latão, por debaixo delas, dezincificado, a partir de ~ 0 mV, o que discorda totalmente com a proposição da dissolução simultânea para o latão α em sulfatos, segundo Pickering e Byrne⁽⁶⁾, embora estes autores tenham utilizado soluções com pH = 5 em meio tamponado.

As camadas cobreadas que ocorreram abaixo das películas de Cu_2O , representadas nas figs. 37 e 40, ao potencial de +25 mV, eram facilmente destacáveis e o latão abaixo não pare-

cia vermelho, podendo-se pensar em cobre redepositado. Por outro lado, porém, é difícil admití-lo, porque ocorreu também em meio agitado, a não ser que a película do óxido que ainda pode ser observada por cima do cobre, fig. 40, impedisse a remoção dos íons de cobre da superfície.

Já a +300 mV, observou-se o desprendimento de uma película vermelha escura que poderia corresponder à transformação lenta do óxido cuproso a cúprico (CuO). O latão, abaixo desta película, apresentou zonas avermelhadas com aparência de dezincado e zonas amarelas parecendo corresponder à dissolução simultânea. Isto mostra que a saída seletiva do zinco poderia ocorrer juntamente com a dissolução simultânea, talvez, pela ocorrência de algumas zonas mais ricas neste elemento dentro da própria liga.

No latão arsenical em sulfatos, como ocorreu em cloretos, não se observou vestígios de dezincificação. No entanto, contrariamente ao caso de cloretos, evidenciou-se a presença da película roxeada de óxido cuproso, aos potenciais acima de +12 mV.

A potenciais não muito acima do potencial de corrosão, vê-se a formação de uma película preta, muito fina, sobre a superfície do latão, conforme pode ser observado na micrografia da fig. 38.

As curvas cronogalvanométricas em sulfatos, fig. 41, mostram que, como se viu em cloretos, as densidades de corrente registradas em meios desarejados, para um dado potencial, são sempre maiores que em meio arejado. Não se observa uma regularidade quanto às densidades de corrente obtidas para o latão sem e com arsênio a um mesmo potencial, tanto que, às vezes, ocorre o cruzamento destas curvas.

III.5 - Cruvas do Potencial de Corrosão em Função do Tempo

As curvas do potencial de corrosão em função do tempo, mostram que, em presença de cloretos, o potencial de corrosão do latão mantém-se numa faixa bem mais ativa de potenciais, o que evidencia a ação dos íons complexantes sobre este metal.

Tanto em sulfatos como em cloretos, verifica-se um de crêscimo no potencial de corrosão durante as primeiras 6 horas, o que poderia dar-se, talvez, devido à destruição de algum filme que se tenha formado sobre a superfície do latão ao ar, ou à formação de pites, que normalmente é acompanhada de um abaixamento lento do potencial, até a estabilização no potencial de pite. Durante as 18 horas seguintes, em geral, o potencial torna-se mais nobre, correspondendo, provavelmente, a um enriquecimento superficial em cobre.

A seguir, torna-se muito lentamente mais nobre em cloretos com excessão para o caso de As_2O_3 em que é mais rápida, e muito lentamente mais ativo em sulfatos. Isto parece mostrar que as características dos óxidos formados sobre as superfícies são diferentes nos dois casos.

III.6 - Determinação das Correntes de Corrosão pelo Método da Resistência de Polarização

Os valores das correntes de corrosão encontrados, utilizando o método da resistência de polarização, para o latão α em NaCl 3% e em NaCl 3% + 30 mg/l de As_2O_3 , foram 5 e $4,7 \mu A/cm^2$.

A semelhança destes valores, talvez pudesse indicar o pequeno efeito inibidor do As_2O_3 , observado no latão α em solução de cloreto contendo a quantidade de 30 mg/l.

Não seria de esperar uma diferença tão acentuada entre estes valores calculados e o valor da densidade de corrente devido à redução do oxigênio, cujo valor de corrente limite, visto nas curvas catódicas, é da ordem de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. É de supor, pois, que ao potencial de corrosão a corrente catódica não tenha chegado ainda ao seu valor limite. Um valor bastante baixo da corrente de corrosão, foi encontrado também por Ijsseling⁽⁴⁰⁾ para as ligas CuNi10Fe em água do mar, utilizando este mesmo método. O autor atribuiu o fato à formação de um filme protetor sobre a superfície do material.

Acredita-se que vários erros possam ter sido introduzidos neste cálculo pela determinação das constantes de Tafel utilizadas na equação de Stern-Geary. Na realidade, esta equação foi deduzida para as condições em que a resistência de polarização é igual à resistência de transferência de carga, não se aplicando para casos em que a corrente de polarização depende do tempo ou da velocidade com que é variado o potencial.

O ataque semilocalizado que se observou no latão, a potenciais próximos ao potencial de corrosão, implica, como se viu, em uma zona aproximadamente linear mas não de dissolução ativa nas curvas anódicas, logo, não corresponde a um processo apenas de transferência de carga, como exige a equação para a determinação de β_a . O fato de ter-se considerado uma inclinação de 90° para a curva catódica, deve ser outro fator de erro, pois é possível que a corrente de redução do oxigênio não atingisse, ainda, o valor limite, no potencial de corrosão e, neste caso, β_c não seria infinito como foi considerado.

Apesar de todas as fontes de imprecisão, o fato de os valores obtidos para as correntes de corrosão, para o latão α em solução sem e com As_2O_3 , serem semelhantes, ao mesmo tempo

que se observa ataques do mesmo tipo em ambos os casos, mostra que o arsênio presente na solução, na quantidade utilizada, tem pouco efeito inibidor sobre o latão α .

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

1) O comportamento anódico do latão sem arsênio em cloretos é caracterizado por ataque em contornos de grão e formação de pites cristalográficos a potenciais próximos ao potencial de corrosão e acentuada dezincificação a potenciais mais elevados.

2) O latão arsenical em cloretos tem um comportamento anódico caracterizado por um ataque mais generalizado em uma zona próxima ao potencial de corrosão e pela formação de películas negras a potenciais mais elevados.

3) O latão sem arsênio em sulfatos possui um comportamento anódico caracterizado por uma tendência maior ao ataque generalizado, mas com formação de finas películas que permitem um ataque mais localizado, a potenciais próximos ao potencial de corrosão, e dezincificação intensa a potenciais mais elevados.

4) O comportamento anódico do latão arsenical em sulfatos caracteriza-se por uma tendência maior ao ataque generalizado, mas com a formação de finas películas iridescentes, na zona próxima ao potencial de corrosão e pelo aparecimento de filmes escuros de pouca espessura sob espessas películas de produtos de corrosão a potenciais mais elevados.

5) A presença do arsênio adicionado ao latão como elemento de liga, numa quantidade igual a 0,04%, inibe o processo da dezincificação, mas não promove proteção contra a corrosão.

6) Uma menor concentração de oxigênio no meio promove uma dezincificação mais rápida no latão sem arsênio, tanto em cloretos como em sulfatos.

7) A ocorrência da dezincificação, com a formação de camadas dezincadas mais espessas no latão sem arsênio, tanto em cloretos como em sulfatos, ocorreu com dissolução de cobre evidenciado na solução ou no contra-eletrodo.

8) Não foi possível apontar um mecanismo único para a dezincificação do latão sem arsênio dentro do intervalo de potenciais entre o potencial de corrosão e +25 mV, tanto em cloretos como em sulfatos. Acredita-se que ambos os mecanismos, dissolução-redeposição e dissolução seletiva do zinco, possam operar.

9) A potenciais mais elevados, como a +300 mV, é difícil aceitar um mecanismo de redeposição. Propõe-se a possibilidade de uma dissolução preferencial do zinco em algumas partes na superfície do latão e dissolução simultânea em outras.

IV.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Os dados obtidos no presente trabalho, embora não permitissem uma conclusão definitiva a respeito do mecanismo da dezincificação do latão α em soluções neutras de cloretos e sulfatos, mostraram várias divergências em relação a dados encontrados por outros autores. Em razão disto, sugere-se alguns trabalhos que se acredita venham a esclarecer muitos pontos sobre este tipo especial de corrosão, bem como sobre o efeito do arsênio neste processo.

A identificação dos vários produtos de corrosão forma

dos nestes meios neutros, com a análise da composição das soluções, das películas e camadas cobreadas, seriam dados importantes que, certamente, viriam a esclarecer muitos aspectos obscuros em relação ao processo da dezincificação e sua inibição. A aplicação de transientes para identificar a queda ôhmica ou algum outro tipo de sobrepotencial e a determinação do perfil de concentração nas películas, principalmente a potenciais mais elevados, seriam de grande utilidade. O emprego de uma técnica mais avançada, como a do eletrodo rotatório, permitiria, principalmente aos potenciais mais baixos e mesmo a potenciais catódicos, observar a saída de cobre, bem como verificar a possibilidade de sua redeposição para estes potenciais.

A diferença acentuada nos ataques observados no latão sem arsênio e no latão arsenical indica que o arsênio talvez atuasse como um homogeneizador na liga impedindo a estabilização de uma fase mais rica em zinco nos contornos de grão. Uma análise por microsonda poderia esclarecer este aspecto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Metals Park, Ohio, 1961. v.1, p.1206.
- (2) HUME-ROTHERY, W. Electrons, atomes, métaux et alliages. Paris, Dunod, 1959. p.315-403.
- (3) BORINOV, N. & LANDA, A. Metalurgia e metalografia. Moscow, Mir, s.d. p.152.
- (4) LAKHTIN, Y. Engineering physical metallurgy. Moscow, Mir, s.d. p.401-5.
- (5) PICKERING, H.W. & WAGNER, C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. Journal of the Electrochemical Society, New York, 114 (7): 698-706, July 1967.
- (6) PICKERING, H.W. & BYRNE, P.J. Partial currents during anodic dissolution of Cu-Zn alloys at constant potential. Journal of the Electrochemical Society, New York, 116 (11): 1492-6, Nov. 1969.
- (7) SCULLY, J.C. Fundamentos de la corrosión. Madrid, Alhambra, 1968. p.94.
- (8) HEIDERSBACH Jr., R.H. & VERINK Jr., ELLIS D. The dezincification of alpha and beta brasses. Corrosion, Houston, 28 (11): 397-418, Nov. 1972.
- (9) FONTANA, M.G. & GREENE, N.D. Corrosion engineering. New York, McGraw-Hill, 1967.
- (10) LAQUE, F.L. & COPSON, H.R. Corrosion resistance of metals and alloys. New York, Reinhold, 1972. p.15, 578.
- (11) BENGOUGH, G.D. & HUDSON, O.F. Journal of the Institute of Metals, London, 21: 37-252, 1972.

- (12) UHLIG, H.H. Corrosion and corrosion control. New York, John Wiley, 1967. p.288.
- (13) UHLIG, H.H. The corrosion handbook. New York, John Wiley, 1958. p.69.
- (14) SCHREIR, L.L. Corrosion of metals and alloys. New York, John Wiley, 1963. v.1.
- (15) EVANS, V.R. The corrosion and oxidation of metals. London, Edward Arnold, 1967. p.474.
- (16) BENGOUGH, G.D. & MAY, R. Journal of the Institute of Metals, London, 32: 81-269, 1924.
- (17) LUCEY, V.F. The mechanism of dezincification and the effect of arsenic. I. British Corrosion Journal, London, 1 (1) 9-14, 1965.
- (18) FALLEIROS, I.G.S. & PIESKE, A. Considerações sobre a dezincificação de ligas cobre-zinco. Metalurgia ABM, São Paulo, 26 (146): 21-6, Jan. 1970.
- (19) PICKERING, H.W. Volume diffusion during anodic dissolution of a binary alloy. Journal of the Electrochemical Society, New York, 115 (2): 143-7, Feb. 1968.
- (20) PICKERING, H.W. & BYRNE, P.J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential. Journal of the Electrochemical Society, New York, 118 (2): 209-15, Feb. 1971.
- (21) PICKERING, H.W. Formation of new phases during anodic dissolution of Zn-Rich Cu-Zn alloys. Journal of the Electrochemical Society, New York, 117 (1): 8-15, Jan. 1970.

- (22) EL DIN, A.M.S.; EL HOSARY, A.A.; GAWISH, M.M.
A thermometric study of the dissolution of some Cu-Zn alloys in acid solutions. Corrosion Science, Oxford, 16 (8): 485-98, 1976.
- (23) EL DIN, A.M.S. & WAHALS, F.M.A. Corrosion Science, Oxford, 17 (1): 49-58, 1977.
- (24) LYNES, W. Comparative value of arsenic, antimony, and phosphorus in preventing dezincification. Proceedings of the American Society for Testing Materials, Philadelphia, 41: 859-79, 1941.
- (25) FINK, F.W. The dezincification of alpha brass with special reference to arsenic. Transactions of the Electrochemical Society, New York, 75: 441-8, 1939.
- (26) GRAGNOLINO, G.A. Corrosion de metals. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1972.
- (27) GARDIAZABAL, J.I. Mecanismo de disolucion de aleaciones binarias de cadmio y magnesio. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1977. [Tese (Ph.D.) - Univ. Nac. de la Plata]
- (28) BIRLEY, S.S. & TROMANS, D. Revista Corrosión, 27 (7): 297, 1970.
- (29) PROCTER, R.P.M. & STEVENS, G.N. The formation of cuprous oxide films on alpha brass stress-corrosion fracture surfaces. Corrosion Science, Oxford, 15 (6/7): 349-59, Aug. 1975.
- (30) HOAR, T.P.; PODESTA, J.J.; ROTHWELL, G.P. Reactions of Cu and brasses in ammoniacal sulphate solutions. Corrosion Science, Oxford, 11: 234-9, 1971.
- (31) HARI, P. Volume diffusion and stress corrosion cracking. Corrosion Science, Oxford, 15 (2): 123-44, Feb. 1975.

- (32) LUCEY, V.F. The mechanism of dezincification and the effect of arsenic. II. British Journal, London, 1 (1): 53-9, 1965.
- (33) GILROY, D. & MAYNE, J.E.O. Journal of Applied Chemistry, London, 12: 382, 1962.
- (34) WALTER, G.W. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements. Corrosion Science, Oxford, 17 (12): 983-93, 1977.
- (35) WILDE, B.E. & TETERIN, G.A. Anodic dissolution of copper-zinc alloys in alkaline solutions. British Corrosion Journal, London, 2: 125-8, July 1967.
- (36) GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1970. p.52.
- (37) POURBAIX, M. et alii. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris, Gauthier-Villars, 1963. p.520.
- (38) POURBAIX, M. Les factures électrochimiques de la corrosion sous tension. Rapports Techniques. Centre Belge d'Étude de la Corrosion, Bruxelles, 118: 199, août 1971.
- (39) KRUGER, J. Elipsometria. Estudios aplicados de corrosion. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1977.
- (40) IJSSELING, F.P. The application of the polarization resistance method to the study of the corrosion behaviour of copper-based alloys in seawater. Rapports Techniques. Centre Belge d'Étude de la Corrosion, Bruxelles, 122: 209.2, Avril 1973.