

1143

ESTUDO DO EFEITO INIBIDOR DO SILICATO  
DE SÓDIO NA CORROSÃO DE UMA LIGA DE  
Al-Mg-Si, EM MEIOS DE DIFERENTES CON-  
CENTRAÇÕES DE CLORETO.

T E S E

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

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

Júpiter Palagi de Souza

Licenciado em Física

1979

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora:

  
Iduvirges Lourdes Müller

Doutora em Engenharia

Banca Examinadora:

Doutor Arino Romeu Hoefel

Doutor Adão Mautone

J. Rubio

Doutor Jorge Rubio

Doutora Iduvirges Lourdes Müller

Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e dos  
Materiais - PPGEMM.

Coordenador:

  
Arno Müller

Doutor em Engenharia

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que nos possibilitou a execução deste trabalho.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte material e financeiro.

Ao Prof. Arno Müller, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelo seu incentivo, amizade e constante apoio.

Em especial, à Prof<sup>a</sup>. Iduvirges Lourdes Müller, pela orientação segura, constante apoio e permanente estímulo prestado.

Aos funcionários da Biblioteca da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela colaboração prestada.

Finalmente, a todos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se o efeito inibidor do silicato de sódio na corrosão de uma liga de Al-Mg-Si em meio arejado e desarejado, contendo quantidades variadas de íon cloreto no pH = 10,0 .

Nos diferentes tipos de ensaios realizados, tais como, traçado de curvas de polarização, ensaios galvanostáticos e com par galvânico, utilizou-se corpos de prova anodizados ou polidos.

Os resultados experimentais mostraram que 1 g/l de silicato de sódio neutro de composição  $\text{Na}_2\text{O} : 3,3\text{SiO}_2$ , demonstrou total efeito inibidor da corrosão da liga de Al-Mg-Si, em solução contendo até 60 p.p.m. de NaCl. Em concentrações de 1060 p.p.m. e maiores de NaCl, o silicato mostrou apenas efeito retardador da corrosão, com diminuição da incidência de pites. A análise dos produtos de corrosão, formados sobre a superfície dos pites, feita usando-se raio-X e espectroscopia de infravermelho, mostrou que esses produtos têm estrutura amorfa e contêm silicato e grupos hidroxila.

Finalmente, medidas de capacitância da dupla camada, confirmaram a existência de uma película que se forma sobre a superfície da liga de alumínio, quando em solução de silicato.

SYNOPSIS

The present work analyses the inhibitor effect of sodium silicate on the corrosion of an Al-Mg-Si alloy in aerated and deaerated solutions containing varying amounts of chloride ions, at pH = 10.0 .

Anodized and polished specimens were used in all kinds of experiments performed so as polarization curves, galvanostatic tests and galvanic couple.

The experimental results showed that 1 g/l of neutral sodium silicate, whose composition was  $\text{Na}_2\text{O} : 3.3 \text{ SiO}_2$  , presented a total inhibiting effect on the corrosion of the Al-Mg-Si alloy in aqueous solutions containing up to 60 p.p.m. NaCl. In concentrations of 1060 p.p.m. NaCl, and higher, the silicate showed only a partial inhibiting effect, diminishing pitting nucleation and propagation.

Analyses of the corrosion products formed over the pits, using X-rays and infrared spectroscopy, showed that these products were amorphous, and confirmed the presence of silicate and  $\text{OH}^-$  groups.

Measurements of double layer capacitance pointed to the existence of a film (probably containing aluminum silicate) that grew on the aluminum surface when immersed in a silicate solution.

ÍNDICE GERAL

	Páginas
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	IV
SYNOPSIS .....	V
ÍNDICE GERAL .....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XVII
SIMBOLOGIA .....	XVIII
INTRODUÇÃO .....	XX
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
1.1. Corrosão por pites .....	1
1.2. Oxidação anódica do alumínio .....	3
1.2.1. Anodização .....	3
1.2.2. Estrutura do filme de óxido .....	4
1.2.3. Mecanismo de crescimento do filme anódico .....	6
1.2.4. Corrosão do alumínio anodizado .....	7
1.3. Inibidores .....	8
1.3.1. Ação inibidora do silicato de sódio ...	10
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	16
2.1. Soluções .....	17
2.2. Preparação dos corpos de prova .....	18
2.3. Equipamentos .....	20
2.4. Métodos .....	21
2.4.1. Curvas de polarização .....	21
2.4.2. Ensaios galvanostáticos .....	22
2.4.3. Ensaios com par galvânico .....	23
2.4.4. Ensaios de raspado .....	23

2.4.5. Curvas de decaimento do potencial em função do tempo .....	24
3. RESULTADOS .....	26
3.1. Curvas de polarização .....	26
3.2. Curvas de potencial em função do tempo .....	37
3.3. Potenciais de pite determinados galvanostaticamente .....	38
3.4. Par galvânico .....	39
3.5. Observações metalográficas .....	59
3.6. Análise dos flocos brancos formados sobre os pites no alumínio .....	61
3.7. Curvas de decaimento do potencial em função do tempo .....	62
4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	64
4.1. Discussão .....	64
4.1.1. Curvas de polarização .....	64
4.1.2. Par galvânico .....	66
4.1.3. Potenciais de pite .....	69
4.1.4. Curvas de decaimento do potencial em função do tempo .....	73
4.1.5. Considerações gerais .....	76
4.2. Conclusões .....	77
5. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	79
ANEXO .....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas	
Fig. 1	Representação esquemática da possível estrutura da camada anódica porosa próxima à superfície metálica (...).....	6
Fig. 2	Curvas de polarização esquemáticas, demonstrando o efeito de inibidores anódicos, catódicos e mistos .....	8
Fig. 3	Curvas de polarização em soluções arejadas: (1) NaOH, pH = 10,5; (2) Silicato de sódio 500 p.p.m., pH = 10,5, conforme Lahodny e Kastelan .....	12
Fig. 4	Espectro infravermelho da camada de óxido formada na superfície de alumínio polido em solução de NaOH $10^{-1}$ N a 60°C, contendo 2,5 g/l de $\text{Na}_2\text{O} : 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em presença de íons $\text{Al}^{+3}$ (1) e em ausência (2) conforme Labbé, Daufim e Paggeti (...).....	13
Fig. 5	Curvas de polarização de alumínio 99,5 %, em soluções de sulfato de sódio 0,1 M e inibidores, conforme Richaud (...) .....	14
Fig. 6	Curvas de polarização de alumínio 99,5 %, em soluções contendo cloreto, sulfato de sódio 0,1 M e inibidores, conforme Richaud (...) .....	15



		Páginas
Fig. 7	Metalografia do material polido atacado em HF 0,5%, mostrando tamanho de grão..	16
Fig. 8	Metalografia de alumínio polido atacado em HF 0,5%, mostrando pequenos precipitados escuros .....	17
Fig. 9	Célula de desarejamento .....	19
Fig. 10	Célula simples utilizada .....	20
Fig. 11	Conjunto de equipamentos utilizados no traçado de curvas de polarização em meio desarejado .....	22
Fig. 12	Circuito utilizado nos ensaios com par galvânico .....	23
Fig. 13	Diagrama de blocos da montagem utilizada para determinação das curvas de decaimento de potencial em função do tempo .....	24
Fig. 14	Conjunto de aparelhos utilizado para <u>de</u> terminação das curvas de decaimento de potencial em função do tempo .....	25
Fig. 15	Detalhe da presença de corrosão por <u>fres</u> tas em alumínio polido, colocado em solução de NaCl 60 p.p.m. ....	26
Fig. 16	Curvas de polarização potencioestáticas anódicas em corpos de prova de alumínio polido em soluções: (1) 1 g/l de <u>silica</u> to de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl e (3) 1 g/l de <u>sili</u> cato de sódio neutro .....	28

- Fig. 17 Curvas de polarização potencioestáticas anódicas em corpos de prova de alumínio po lido em soluções: (1) 5 g/l de silicato de sódio neutro, (2) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl.. 29
- Fig. 18 Curvas de polarização potencioestáticas anódicas em corpos de prova de alumínio po lido em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl ..... 30
- Fig. 19 Curvas de polarização potencioestáticas anódicas em corpos de prova de alumínio po lido em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl em meio desarejado (1); mesma solução porém arejada (2) e em solução 1060 p.p.m. de NaCl a rejada (3)..... 31
- Fig. 20 Curvas de polarização potencioestáticas anódicas obtidas com corpos de prova de alumínio po lido em soluções: (1) 1060 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl ..... 32
- Fig. 21 Curvas de densidade de corrente x tempo , obtidas com corpos de prova de alumínio po lido em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl , (2) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro ..... 34

Fig. 22	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polido colocados em solução por um período de três horas, a um potencial de $-0,240 V_{enh}$ em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl .....	35
Fig. 23	Curvas de polarização potencioestáticas anódicas, obtidas com corpos de prova anodizados em soluções: (1) 1060 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro, (3) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl, e (4) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl .....	36
Fig. 24	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polido em soluções: (1) 1 g/l de silicato de sódio neutro, (2) 5 g/l de silicato de sódio neutro, e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl.....	37
Fig. 25	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 60 p.p.m. de NaCl .....	40
Fig. 26	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 60 p.p.m. de NaCl .....	41
Fig. 27	Comportamento do potencial x tempo de diversos corpos de prova anodizados acoplados	

	dos a um cátodo de platina em solução 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 3% de NaCl .....	42
Fig. 28	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 3% de NaCl .....	43
Fig. 29	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados <u>a</u> coplados a um cátodo de platina em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl .....	44
Fig. 30	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl .....	45
Fig. 31	Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados <u>a</u> coplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% .....	46
Fig. 32	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 3% de NaCl .....	47
Fig. 33	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados <u>a</u> coplados a um cátodo de platina em solução 3% de NaCl + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 2 p.p.m. de sulfato de cobre .....	48

Fig. 34	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 2 p.p.m. de sulfato de cobre .....	49
Fig. 35	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados a coplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl .....	50
Fig. 36	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl .....	51
Fig. 37	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 60 p.p.m. de NaCl .....	52
Fig. 38	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados em solução 60 p.p.m. de NaCl .....	53
Fig. 39	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 60 p.p.m. + 1 g/l de silicato de sódio neutro .....	54
Fig. 40	Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio	

	polidos acoplados a um cátodo de platina em solução NaCl 60 p.p.m. + 1 g/l de silicato de sódio neutro .....	55
Fig. 41	Curvas de potencial x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro .....	56
Fig. 42	Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro .....	57
Fig. 43	Potencial x tempo para corpos de prova polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl .....	58
Fig. 44	Densidade de corrente x tempo para corpos de prova polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl .....	58
Fig. 45	Corrosão por frestas em corpos de prova de alumínio polidos unidos ao contra-eletródo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro ...	59
Fig. 46	Ataque em forma de pites cristalográficos em corpos de prova de alumínio polidos acoplados a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl .....	60

Fig. 47	Corrosão na superfície anodizada de <u>alu</u> mínio unido a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl .....	60
Fig. 48	Espectro infravermelho de pastilhas de flocos brancos e brometo de potássio ...	61
Fig. 49	Espectro infravermelho dos flocos brancos formados sobre os pites mais a pasta de NUJOL .....	62
Fig. 50	Comportamento do potencial misto de dois metais diferentes A e B acoplados .....	67
Fig. 51	Valores médios de potenciais de pites de alumínio e suas ligas em solução de NaCl, segundo de Micheli; sobrepostos estão os valores encontrados em 1060 p.p.m., 60 p.p.m. e 8 p.p.m. de NaCl .....	70
Fig. 52	Efeito do $K_a$ do tampão na concentração $H^+$ como uma função do produto da profundidade X e a densidade de corrente i, em um modelo de pite unidirecional .....	71
Fig. 53	Dependência do potencial E em função do tempo "t", após o circuito ser aberto ..	73
Fig. 54	Circuito equivalente do eletrodo recoberto por uma película .....	74
Fig. 55	Representação esquemática das modificações no potencial de corrosão, devido a alterações na zona passiva anódica ....	76

		Páginas
Fig. 56	Representação esquemática da ação inibi <u>d</u> ora do silicato atuando como inibidor anódico e catódico .....	76
Fig. 57	Amplificador de alta impedância de entrada, não inversor, de ganho unitário..	80



ÍNDICE DE TABELAS

		Páginas
Tabela 1	Composição dos tipos de silicatos utilizados .....	17
Tabela 2	Potenciais de pite de alumínio anodizado e polido, determinados em meios desarejados, pelo método galvanostático ...	38
Tabela 3	Potenciais de pite de alumínio anodizado e polido em meios arejados, pelo método galvanostático .....	38
Tabela 4	Potenciais de pite de alumínio anodizado e polido, determinados em meios arejados, pelo método galvanostático .....	39
Tabela 5	Medidas de capacitância da dupla camada .....	63

SIMBOLOGIA

$\beta$	- capacidade de tamponamento
$C$	- concentração
$C$	- capacitância da dupla camada compacta
$C_1$	- capacitância do óxido
$C_2$	- capacitância da película
$d$	- espessura
$E_{ESC}$	- potencial em relação ao eletrodo saturado de calomelano
$E_{enh}$	- potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio
$E_p$	- potencial de pite
$E$	- potencial do metal carregado superficialmente
$E_{corr.}$	- potencial de corrosão
$E_q$	- potencial de carga zero
$\phi$	- diferença entre o potencial do metal carregado superficialmente ( $E$ ) e o seu potencial de carga zero ( $E_q$ ).
$\epsilon$	- constante dielétrica
$i$	- densidade de corrente
$i_o$	- densidade de corrente de troca
$i_t$	- densidade de corrente de transferência de carga
$i_c$	- densidade de corrente capacitiva
$i_*$	- densidade de corrente total: soma da densidade de corrente de transferência de carga e densidade de corrente capacitiva.
$i_{corr.}$	- densidade de corrente de corrosão
$K_\alpha$	- comprimento de onda

- K - constante de equilíbrio
- $K_w$  - constante de equilíbrio da água
- R - resistência ôhmica
- r - resistência não ôhmica: equivalente à resistência do óxido, resistência do filme e resistência representativa da reação eletroquímica
- t - tempo

INTRODUÇÃO

As propriedades que tornam o alumínio e suas ligas mais interessantes para uma grande variedade de usos, são o aspecto, a fabricabilidade, propriedades físicas e ou mecânicas, resistência à corrosão, ou uma combinação destas.

A resistência à corrosão é bastante modificada pela presença de ânions ditos agressivos, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . A utilização de processos que melhoraram a resistência à corrosão, tal como anodização, não parece muito eficiente quando na presença de tais ânions agressivos, e a utilização de inibidores tem sido muitas vezes uma solução.

O presente trabalho procurou investigar o efeito da presença de silicato de sódio como inibidor da corrosão de uma liga de Al-Mg-Si, em soluções contendo ânion cloreto. Para a realização dos ensaios, utilizou-se tanto corpos de prova anodizados como polidos.

## 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Corrosão por pites

A presença de ânions agressivos pode provocar a corrosão por pites, que é o ataque em pontos discretos da superfície metálica, normalmente recoberta por um óxido protetor. Concentrações tão baixas como  $10^{-3}$  mol/l de cloreto, conforme Kaesche<sup>18</sup>, já provocam corrosão por pites em alumínio, mas, como a velocidade de formação destes é muito baixa, não se consegue alcançar as condições estacionárias.

Entre os estudos realizados sobre o mecanismo de formação e propagação de pites, destaca-se o de Hoar, Mears e Rothwell<sup>16</sup>, baseado na existência de defeitos ou impurezas do metal que aumentam a condutividade iônica do óxido formado sobre a superfície metálica.

O modelo de Vetter e Strehblow<sup>48</sup> propõe que a superfície interna dos pites apresenta-se recoberta com um filme salino que avança para o interior do metal pela reação direta dos cátions metálicos com o ânion agressivo presente na solução. Através de análises em ferro com micro-sonda, verificou-se enriquecimento de cloreto mesmo na superfície de pites muito pequenos, onde não se poderiam prever precipitados por concentração. Isto leva Vetter a concluir que existe uma camada de sal dos ânions agressivos com os cátions do metal, cuja velocidade de dissolução determina a corrosão no pite. Müller<sup>25</sup> propõe a formação de uma camada salina de  $AlCl_3$  nos fundos dos pites em alumínio, cuja espessura é função da velocidade dos íons cloreto até o exterior do pite e, portanto, dependente da concentração do eletrólito.

Kaesche<sup>18</sup> não se preocupou em estabelecer um mecanismo que explicasse a iniciação de pites, mas, baseado nas equações de transporte dos íons entre o interior dos pites e

o eletrólito externo, calculou a densidade de corrente que deve fluir de dentro destes, no alumínio em solução 1 N de NaCl, para que o pH se mantenha suficientemente baixo e se evite a precipitação de hidróxido. O valor encontrado foi de  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , que corresponderia ao valor de densidade de corrente no potencial de pite numa curva de polarização do alumínio em solução de cloreto de alumínio, que provavelmente seja o eletrólito interior do pite.

Os cálculos demonstraram que, para valores menores de concentração do eletrólito, necessitam-se correntes mais altas para compensar a difusão e, portanto, potenciais mais elevados. Os valores de densidade de corrente calculados coincidiram com as medidas de tamanho de pite e velocidades de nucleação de novos pites.

O trabalho de Galvele<sup>12</sup> e colaboradores, em concordância com Kaesche<sup>18</sup>, baseia-se fundamentalmente na existência de heterogeneidades no eletrólito próximo ao metal puro, onde surgem pontos aleatórios em que o pH é mais ácido que no seio da solução, devido à reação de hidrólise dos produtos de corrosão do metal.

As condições estacionárias de desenvolvimento do pite são atingidas quando a reação catódica e a difusão de íons  $\text{H}^+$  que alcalinizam o eletrólito do pite, e a anódica que o acidifica, levam o pH a um valor de equilíbrio suficientemente baixo dentro dele. Galvele, através de cálculos teóricos, encontrou que o pH no interior dos pites depende do produto "Xi", onde "X" é a profundidade do pite, e "i" a densidade de corrente no interior dos pites.

Com a intenção de procurar apresentar um mecanismo de iniciação de pites em alumínio anodizado, Zahavi e Metzger<sup>53</sup> propõem a formação de um canal condutivo através do óxido que repentinamente se estende até a interface metálica, processo mecânico denominado "quebra", seguindo-se um reparo desta com a conversão de uma hemisfera de metal em óxido. Os hemisférios de óxido assim formados, tendem a forçar o filme que os cobre exteriormente, puncionando-o e originando com isto, tensões que serão responsáveis pela iniciação de pites.

A presença de embriões de pites, mesmo em eletrólitos sem íons agressivos (ácido sulfúrico), foi comprovada por estes autores através de manchas escuras hemisféricas por baixo do filme, observadas por microscopia de transmissão eletrônica, e que resultam da repassivação dos pites e reparo das "quebras" por hemisférios de óxido. A iniciação de pites seria, pois, um processo associado à própria formação do filme, dependendo sua propagação da presença de íons agressivos, os quais impediriam a restauração das "quebras".

Yahalom<sup>54</sup> acha difícil aceitar a idéia de poros estendendo-se da superfície do filme até o metal. A corrente iônica está relacionada exponencialmente com o inverso da espessura do filme e "quebras" no óxido seriam instantaneamente reparadas. A interpretação mais razoável, segundo este autor, seriam descargas elétricas locais ou falhas mecânicas induzidas pelo íon cloreto.

As manchas escuras citadas seriam o resultado de algumas estruturas menos densas do óxido original, segundo Stirland e Bircknell<sup>39</sup>, que verificaram que um filme de óxido suposto uniforme, formado em ácido bórico, não o é com respeito à dissolução em meio ácido.

## 1.2 - Oxidação anódica do alumínio

### 1.2.1 - Anodização

Anodização é um processo pelo qual se produz um recobrimento de óxido sobre um metal, ao fazer atuar a superfície metálica como ânodo de uma célula eletrolítica. O alumínio é o metal mais frequentemente anodizado, porém outros apresentam características similares de crescimento anódico de óxidos, por exemplo, titânio, tântalo, vanádio, zircônio e magnésio. A anodização é utilizada com diversas finalidades, como decorativo, melhoramento de resistência à abrasão e aumento da resistência à corrosão.

Um dos primeiros trabalhos de oxidação anódica foi

realizado por Buff, que, em suas experiências, acoplou alumínio à platina em uma célula com ácido sulfúrico diluído, verificando que aquele se tornava anódico e a corrente, que inicialmente era grande, reduzia-se a um valor pequeno, o que Ducret na época atribuiu à formação de um filme de  $Al_2O_3$ <sup>40</sup>. Chubb, em 1907, e Chubb e Skinner, em 1914, tentaram obter um filme eletricamente isolante em alumínio, por oxidação anódica em fosfato de sódio. Em 1917, Reikagaku e outros observaram que um filme podia ser produzido por eletrólise em barras de alumínio, usando como eletrólito ácido sulfúrico<sup>40</sup>.

Entre os eletrólitos usados atualmente nos processos de anodização, é o ácido sulfúrico o mais largamente empregado industrialmente, seguindo-se ácido oxálico, ácido crômico, ácido fosfórico e ácido sulfâmico.

Entre os processos especiais de anodização, podemos citar a anodização em sais fundidos, criada em 1938, pela VAW (Vereinigte Aluminium Werke), e a anodização em sistemas de solventes não aquosos, desenvolvida por Tajima e Baba<sup>40</sup>, que obtiveram, por oxidação anódica do alumínio em uma solução de ácido bórico em formamida, um filme espesso e colorido, isento de poros.

O processo final da anodização é a operação conhecida como selamento, desenvolvida em 1928 por Setoh e Myata<sup>40</sup>.

### 1.2.2 - Estrutura do filme de Óxido

Uma camada dupla de óxido resulta normalmente do processo de anodização do alumínio, constituída de uma primeira camada ativa, compacta e aderente ao metal e, sobre esta, outra porosa que, em alguns casos, pode estar ausente. A camada compacta denomina-se camada-barreira e possui baixa condutividade eletrônica, a menos que sua espessura seja menor que 20 Å (quando então conduzirá por efeito túnel).

A camada porosa é resultante da destruição relativamente uniforme da camada-barreira pelos ânions do eletrólito, sendo estabelecido durante o seu processo de formação um balanço tal que a camada-barreira atinge espessura constante



para a voltagem aplicada, enquanto continua a formação do filme, somente produzindo incremento na espessura da camada porosa.

A presença da camada de poros depende do eletrólito em que se realiza o processo de anodização. É fato conhecido experimentalmente, através de ensaios em grande quantidade de eletrólitos que, para se obter uma predominância da camada barreira, são adequados ânions de ácidos fracos, especialmente ácido bórico, assim como cítrico e outros ácidos orgânicos. Os modelos apresentados para a parte porosa do filme de óxido, têm sido difíceis de comprovar experimentalmente, pois normalmente as técnicas de observação do óxido requerem que o mesmo esteja em condições diferentes daquelas em que ele se forma.

Micrografias de transmissão eletrônica requerem que o óxido seja removido da superfície metálica para sua observação e, conseqüentemente, as estruturas de células colunares hexagonais, propostas pelo grupo Alcoa<sup>19</sup> e observadas por micrografias de transmissão eletrônica da camada porosa<sup>23</sup>, seriam, segundo afirmam Murphy e Michelson<sup>26</sup>, produzidas pelo tratamento de preparação da amostra de óxido.

Baseados nas dificuldades encontradas na interpretação da observação direta da camada de óxido pelos métodos de microscopia eletrônica, Murphy e Michelson apresentam um modelo sob o ponto de vista da química coloidal. Nesse modelo, a camada-barreira é considerada uma película compacta de óxido em alumínio relativamente anidro, contendo alguns óxidos dos elementos de liga, bem como ânions do eletrólito em que o filme é formado. Após a sua formação, a camada-barreira é convertida em uma estrutura que consiste de submicrocristais de óxido de alumínio, circundados e ligados uns aos outros por regiões mais amorfas contendo ânions do eletrólito, moléculas de água e íons hidroxila num sistema complexo de ligações de hidrogênio. As superfícies internas contornando os submicrocristais, são consideradas uma essencial característica estrutural da porção externa do filme anódico formado em eletrólitos altamente ácidos. Neste modelo, as regiões de menor densi

dade, como as mostradas na figura 1, devem ser explanadas como resultantes dos efeitos de dissolução, promovidos pela convergência de caminhos de correntes através das superfícies internas do filme anódico, com resultante incremento no aquecimento do eletrólito ao longo desses caminhos, o que aumenta a taxa de conversão do óxido anidro em hidratado e, finalmente, a dissolução deste, formando o poro.

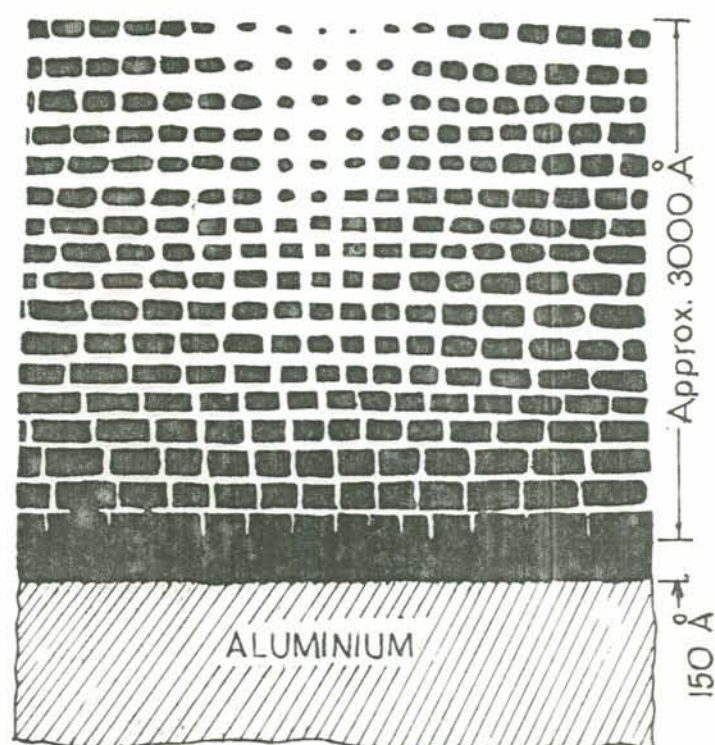


Fig. 1 - Representação esquemática da possível estrutura da camada anódica de poros formada sobre a camada-barreira. As áreas escuras representam essencialmente óxido anidro, enquanto que as áreas brancas contêm água e óxido hidratado, através da qual a dissolução eletrolítica ocorre.

### 1.2.3 - Mecanismo de crescimento do filme anódico

Vários autores têm estudado o mecanismo de difusão através do óxido de alumínio, que dá lugar ao crescimento da

película. Amsell e Samuel<sup>2</sup> concluíram que o alumínio se move por difusão de vacâncias e por trocas intersticiais, enquanto os átomos de oxigênios permanecem estacionários. Bernard<sup>6</sup> afirma que o transporte de cátions alumínio através do filme de óxido é predominante, mas não exclui o transporte de ânions oxigênio. Segundo Hoar e Mott<sup>17</sup>, só é possível o transporte de oxigênio na forma de íons hidroxila (devido ao pequeno volume destes comparado ao dos íons oxigênio). As hidroxilas migram até a interface metal-óxido, onde se decompõem em íons oxigênio (que se combinam com cátions alumínio para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e íons  $\text{H}^+$ ; estes, por sua vez, retornam para a interface óxido-eletrólito, unindo-se novamente a um íon oxigênio do eletrólito, repetindo assim o processo.

Os modelos anteriores são praticamente reunidos no modelo de Murphy e Michelson, em que íons de alumínio movem-se até a região intermediária da camada-barreira (figura 1) rica em oxigênio trazido para lá, na forma de íons hidroxila e moléculas de água, por uma espécie de condução eletrolítica através ou ao longo da camada porosa, onde reagem formando essencialmente óxido de alumínio anidro.

#### 1.2.4 - Corrosão do alumínio anodizado

O recobrimento do alumínio com uma película anódica, embora normalmente melhore a resistência do metal à corrosão, não a exclui. O maior ou menor efeito do óxido neste sentido depende de muitos fatores, como seja: natureza e espessura do filme, qualidade do selamento, firmeza dos corantes, entre outros.

A presença de íons agressivos, especialmente cloreto, produz corrosão por pites, que não é evitada pelo anodizado; porém, se a película tiver poucos defeitos, é de se esperar que seja bastante diminuída a insidência de pites. A exposição do metal anodizado na atmosfera também pode deteriorar a qualidade do óxido, ou diminuir sua espessura pela ação abrasiva dos ventos, tornando-o mais vulnerável à corrosão.

### 1.3 - Inibidores

O termo inibidor ou retardador da corrosão descreve substâncias que, quando adicionadas a um meio em pequenas quantidades, provocam um decréscimo na taxa de corrosão do metal ou liga neste meio.

Balezin<sup>5</sup> afirma que inibidores propriamente ditos deviam ser consideradas aquelas substâncias que não somente retardam o processo de corrosão, mas também não modificam as características químicas e físicas dos metais, enquanto que aquelas substâncias que retardam a corrosão do metal mas não preservam suas características iniciais, são chamadas de agentes retardadores. Um exemplo é a tiouréia e uréia que retardam grandemente a dissolução do aço em solução de ácido nítrico, entretanto, modificam as propriedades físicas e químicas do metal através da fragilização por hidrogênio.

A classificação dos inibidores é feita de várias maneiras. La Que e Copson<sup>21</sup> classificam-nos simplesmente em orgânicos e inorgânicos.

Evans<sup>11</sup>, West<sup>50</sup> e Uhlig<sup>45</sup> e outros classificam os inibidores em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção. O diagrama de polarização da figura 2 mostra a influência de inibidores anódicos, catódicos e mistos sobre as curvas de polarização anódica e catódica.

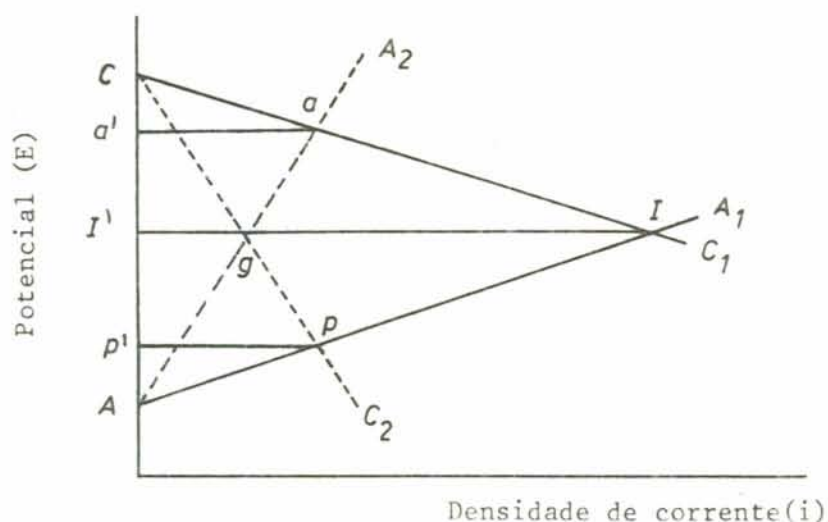


Fig. 2 - Curvas de polarização esquemáticas, demonstrando o efeito de inibidores anódicos, catódicos e mistos.

Os inibidores anódicos são substâncias que incrementam a polarização anódica, tornando o potencial de corrosão do metal mais nobre, provavelmente pela formação de um filme protetor pouco solúvel sobre a superfície metálica. Na figura 2, o incremento da polarização é refletido na modificação de posição da curva de polarização anódica  $AA_1$  para a posição  $AA_2$  e conseqüente decréscimo da corrente de corrosão.

Richaud<sup>32</sup> apresenta como inibidores anódicos do alumínio em meio alcalino, silicato de sódio, bicromato de sódio e misturas destes dois.

Inibidores catódicos reprimem a reação catódica pela formação de depósitos em áreas catódicas, incrementando a resistência do circuito ou dificultando a difusão de espécies redutíveis para o cátodo. Na figura 2 a linha  $CC_1$  representa a curva de polarização catódica do metal antes da adição do inibidor. Depois da adição, temos o deslocamento da curva de polarização catódica  $CC_1$  para  $CC_2$ , enquanto que o potencial torna-se mais básico.

Bicarbonato de cálcio<sup>36</sup>, pela reação do íon bicarbonato com íons hidroxila resultantes da reação catódica, promove a precipitação de carbonato de cálcio sobre áreas catódicas, constituindo um exemplo de inibidor catódico.

Os inibidores mistos atuam simultaneamente sobre a reação catódica e anódica. No diagrama de polarização da figura 2, pode-se verificar o efeito de inibidores mistos sobre as curvas anódicas e catódicas, respectivamente, e a conseqüente diminuição da corrente.

Os inibidores, de maneira geral, atuam como inibidores mistos interferindo, respectivamente, com a reação catódica e anódica<sup>31</sup>, porém com intensidade variável.

Um exemplo de inibidores mistos são os polifosfatos<sup>33</sup>.

Algumas substâncias orgânicas, como aminas, aldeídos, tiouréia, xantatos, compostos heterocíclicos, etc, apresentam a capacidade de atuarem por adsorção sobre áreas catódicas e anódicas, interferindo com as respectivas reações ca

tódicas e anódicas<sup>50</sup>.

A adsorção sobre a superfície metálica se dá por meio de ligações fracas possivelmente do tipo Van der Waals (adsorção física ou por transferência de elétrons para o metal pelo inibidor e vice versa), ou por ligações mais fortes (adsorção química)<sup>34</sup>.

Se a diferença entre o potencial  $E$  do metal carregado superficialmente e o seu potencial de carga zero  $E - E_q = \phi$  for positiva, a adsorção de ânions será favorecida, enquanto que valores negativos de  $\phi$  favorecerão a adsorção de cátions<sup>3</sup>. Nos processos de adsorção química podemos assumir ligações do tipo base-ácido de Lewis, em que o metal normalmente apresenta orbitais vagos capazes de aceitar elétrons de grupos nucleofílicos do inibidor<sup>44</sup>.

### 1.3.1 - Ação inibidora do silicato de sódio

Silicato de sódio, em suas várias formas, tem sido usado por mais de cinquenta anos para minimizar os problemas de corrosão por águas naturais ou tratadas.

Aparentemente, o primeiro investigador a reconhecer as propriedades inibidoras do silicato foi Thresh<sup>43</sup>, seguindo-se Speller<sup>37</sup>, Stericker<sup>38</sup> e outros<sup>42</sup>.

As vantagens que possui o silicato de sódio como agente controlador da corrosão em águas domésticas e industriais são:

- a) Facilidade de manuseio, sem perigo por parte do operador.
- b) Não acrescenta elementos estranhos, pois é um constituinte de muitas águas naturais.
- c) Não produz qualquer gosto, cor ou odor à água.
- d) É completamente não tóxico nas concentrações pequenas (da ordem de 10 p.p.m.) em que tem sido empregado.
- e) É econômico.

Entre os tipos de silicato de sódio que possuem maior ação inibidora estão os vitreos, que resultam da fusão de carbonato de sódio com sílica. Os diferentes tipos de silicatos apresentam uma taxa de óxido de sódio para óxido de

silício, que varia de 1 : 1,60 até 1 : 1,35. Estes silicatos de sódio não são compostos cristalinos definidos, mas vidros que se dissolvem formando soluções coloidais, segundo Vail<sup>46</sup>. Uma série de silicatos cristaloidais são também conhecidos, mas geralmente são menos efetivos como inibidores de corrosão.

Muitos trabalhos têm sido realizados sobre o mecanismo de inibição da corrosão do aço e ferro por silicato de sódio, na intenção de provar a existência e explicar a formação de um filme protetor de silicato. L. Lehrman e H. Shouldner<sup>22</sup>, trabalhando com soluções diluídas de silicato de sódio, onde haveria um equilíbrio entre sílica iônica e coloidal, comprovaram que produtos de corrosão do metal e óxido hidratado podem remover sílica amorfa da solução, formando produtos de adsorção que constituem uma camada protetora na superfície metálica. Neste trabalho, Lehrman e Shouldner procuraram verificar qual das duas hipóteses, ambas sustentadas por muitos autores, seria comprovada, respectivamente: (a) reação química entre íons metálicos ou produtos de corrosão dos metais e íons silicatos carregados negativamente e (b) neutralização de partículas de cargas opostas, resultando em coagulação e adsorção. Eles concluíram que partículas carregadas devem estar presentes inicialmente em solução e que possam remover a sílica existente depositando-a sobre a superfície metálica. H. Shouldner e S. Susman<sup>35</sup> têm discutido e descrito serviços de alimentação para distribuição de silicato de sódio em sistemas de encanamentos. A escolha do tipo de silicato de sódio a utilizar se depende do pH da água; assim, para águas em que o pH está abaixo de 6,0, recomenda-se o tipo  $\text{Na}_2\text{O} : 2,1 \text{ SiO}_2$ , enquanto que para valores de pH superiores a 6,0, utiliza-se o tipo  $\text{Na}_2\text{O} : 3,3 \text{ SiO}_2$ <sup>46, 28</sup>.

O. Lohodny - Šárc e L. Kaštelan<sup>20</sup>, através de medidas de polarização de corpos de aço e ferro Armco em soluções de silicato de sódio, têm provado o caráter inibidor anódico do silicato. As curvas de polarização de ferro Armco (figura 3) em solução de NaOH, pH = 10,5 (1) e em solução de silicato de sódio 500 p.p.m., pH = 10,5 (2), ambas na presen

ça de ar, mostraram que houve um decréscimo na densidade de corrente na curva realizada em solução de silicato de sódio 500 p.p.m. (2), em relação àquela realizada em NaOH (1), o que deve ser atribuído à presença de um filme de silicato.

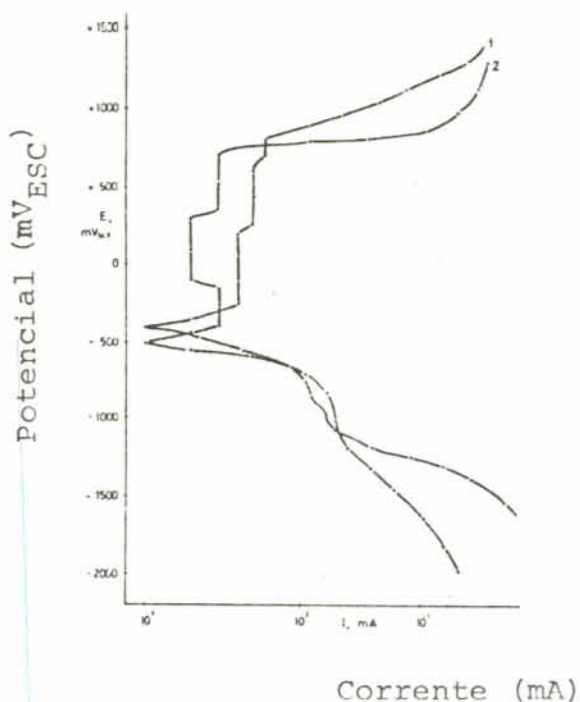


Fig. 3 - Curvas de polarização em soluções arejadas: (1) NaOH, pH = 10,5; (2) silicato de sódio 500 p.p.m., pH = 10,5, conforme La hodny e Kastelan<sup>46</sup>.

A utilização de uma mistura de metassilicato de sódio e tetraborato de sódio<sup>10</sup>, mostrou efeito inibidor da corrosão do alumínio e suas ligas em presença de íons cobre em solução aquosa 30 % de etileno glicol, em sistemas de água de refrigeração. Medidas de perda de peso, realizadas em meio contendo apenas metassilicato ou tetrassilicato de sódio, mostraram praticamente nenhum efeito inibidor.

Wilson<sup>51</sup>, por difração eletrônica de filmes inibidores formados em alumínio puro contactado com cobre de igual área, imersos em solução 0,5 % de tetraborato de sódio e 0,5 % de silicato de sódio neutro, pH = 10,2, por períodos de até três semanas, mostrou que um filme superficial se nucleia e cresce lentamente em dois estágios, com a formação



de uma estrutura não estável de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , seguida pela formação de um filme final de estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Segundo este autor, os filmes são resultados de precipitação, sendo os íons aluminato e silicato as espécies reagentes. Microscopia eletrônica do filme mostrou um gradual incremento na espessura e estabilidade, além de modificações na sua estrutura. Análises espectroscópicas indicaram a ausência de boro no filme, tendo este aparentemente a única função de tamponar a solução, mantendo o pH acima de 9,2, evitando com isto a formação de sílica coloidal e assegurando a presença de íons silicato.

O emprego de espectroscopia de infravermelho<sup>9</sup> do filme formado em uma liga Al-Mg-Si em solução  $10^{-1}$  N de NaOH e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O} : 3 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) a  $60^\circ\text{C}$  (figura 4), tornou possível comprovar que a adição de íons  $\text{Al}^{+++}$  à solução, favorece a formação rápida de um hidróxido de alumínio, que reforça a inibição da corrosão promovida pelo filme de aluminossilicato.

A atuação dos íons  $\text{Al}^{+++}$  se deveria à acidificação e ao fato de representar aumento da concentração de um dos reagentes necessários à formação do filme em meio alcalino.

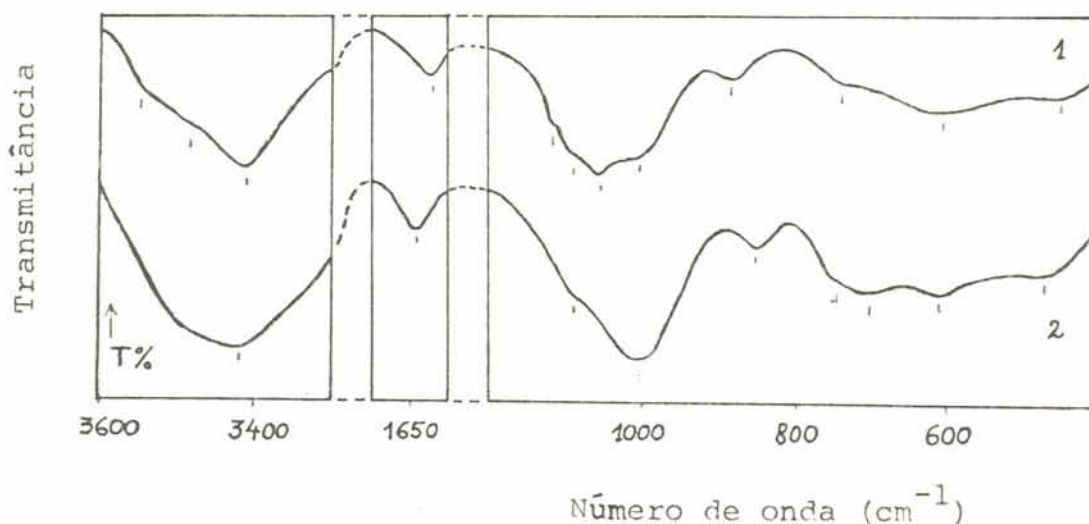


Fig. 4 - Espectro infravermelho da camada de óxido formada na superfície de alumínio polido em solução de NaOH  $10^{-1}$  N a  $60^\circ\text{C}$ , contendo 2,5 g/l de  $\text{Na}_2\text{O} : 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em presença de íons  $\text{Al}^{+++}$  (1) e ausência (2), conforme Labbé, Daufin e Paggeti<sup>9</sup>.

Dentro da classificação de inibidores anteriormente descrita, o silicato de sódio tem sido considerado, por alguns autores<sup>28, 50, 20</sup>, como um inibidor anódico e que exige a presença em solução de oxigênio dissolvido para evidenciar efeito inibidor<sup>34</sup>.

Levantamento de curvas de polarização de alumínio comercial 99,5% foi realizado por Richaud<sup>32</sup>, em solução 0,1M de sulfato de sódio, isentas de cloreto (figura 5) e com cloreto (figura 6). As curvas de polarização traçadas em solução de pH = 11, de sulfato de sódio 0,1M e cloreto, correspondem a uma corrosão generalizada no intervalo de potenciais compreendidos entre o potencial de corrosão e um potencial próximo a + 0,350 V<sub>ESC</sub>; para potenciais superiores, há uma corrosão por pites<sup>32</sup>. A adição de cromatos suprime, segundo o autor, a corrosão por pites, não evitando a corrosão generalizada. Ao contrário, os silicatos suprimiriam quase que totalmente a corrosão generalizada, mas são nitidamente ineficazes no que concerne à corrosão por pites. A mistura de ambos, silicatos e cromatos, suprimiria, pois, a corrosão generalizada e por pites.

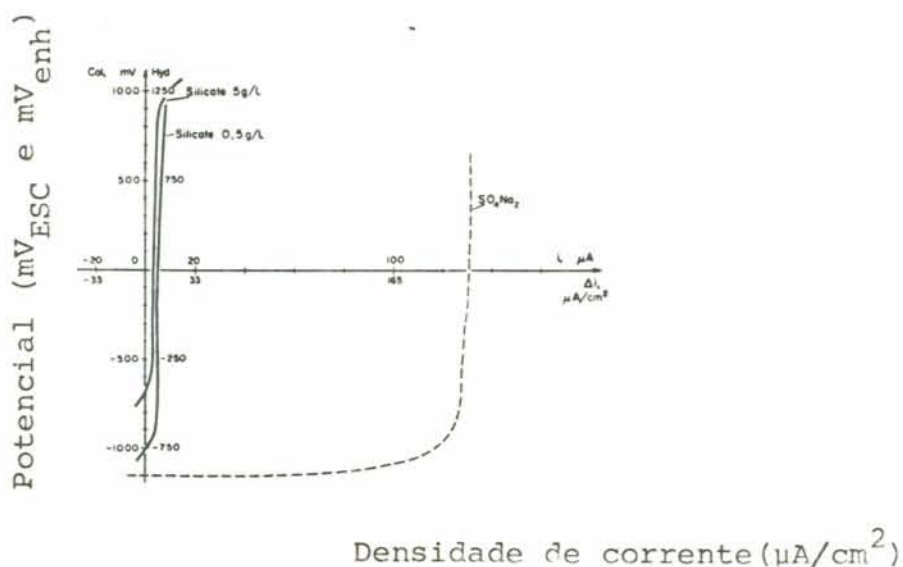


Fig. 5 - Curvas de polarização de alumínio 99,5 % em soluções de sulfato de sódio 0,1 M e inibidores presentes, conforme Richaud<sup>32</sup>.

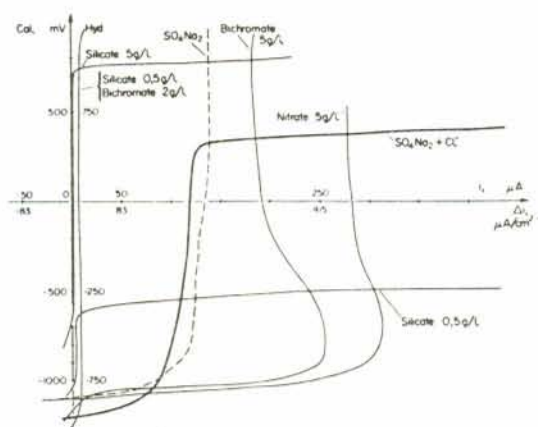
Potencial ( $\text{mV}_{\text{ESC}}$  e  $\text{mV}_{\text{enh}}$ )Densidade de corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

Fig. 6 - Curvas de polarização de alumínio 99,5% em soluções contendo 300 p.p.m. de cloreto, sulfato de sódio 0,1 M e inibidores presentes, conforme Richaud<sup>32</sup>.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizada para os ensaios uma liga 50S\* de Al-Mg-Si anodizada, contendo 0,45 a 0,85% de Mg e 0,30 a 0,60% de Si, fornecida sob a forma de um perfil extrudado, vazado, de secção aproximadamente elíptica, com eixo maior de 130 mm e menor de 25 mm, espessura de parede 1,7 mm. A liga não sofreu nenhum tratamento térmico adicional, sendo usada como fornecida, na condição T 5.

A observação metalográfica do alumínio polido, atacado em ácido fluorídrico 0,5 %, revelou a presença de grãos equiaxiais (figura 7) e pontos escuros sobre a superfície que provavelmente sejam precipitados (figura 8).

A análise do diagrama de equilíbrio ternário mostra que silício e magnésio nas concentrações presentes seriam totalmente solúveis. Fora das condições de equilíbrio, entretanto, há existência de precipitados na forma  $Mg_2Si$  e  $Mg_2Al_3$  segundo "Metals Handbook"<sup>1</sup>.

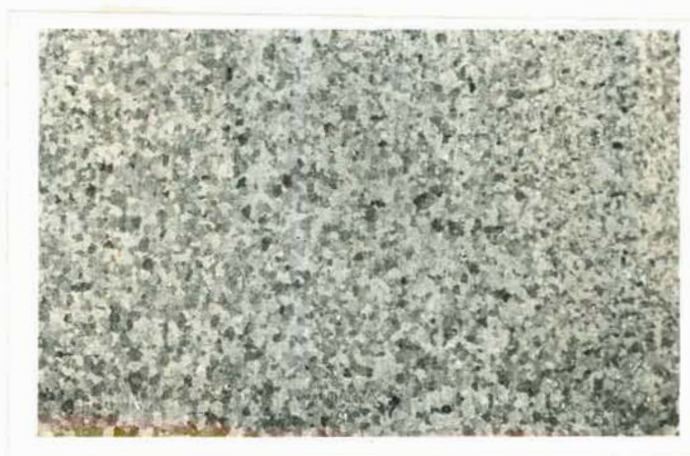


Fig. 7 - Metalografia do alumínio polido atacado em HF 0,5 %, mostrando o tamanho de grão. 25 X.

\* Esta liga é fabricada pela ALCAN Alumínio do Brasil S.A.

Obs.: No decorrer do trabalho, será usado o termo alumínio quando se referir à liga de Al-Mg-Si, por motivo de simplificação.



Fig. 8 - Metalografia do alumínio polido atacado em HF 0,5%, mostrando pequenos precipitados escuros. 200 X.

### 2.1 - Soluções

As soluções foram preparadas com produto pa, com exceção do silicato de sódio do tipo 2 (tabela 1) que, segundo o fabricante, apresenta traços de cloreto. O pH das soluções foi ajustado para o valor 10,0 através da adição de hidróxido de sódio.

Os dois tipos de silicatos utilizados apresentam a denominação comercial de: tipo alcalino(1) e tipo neutro(2), sendo o primeiro um produto seco de aspecto cristalino e o segundo um produto de consistência xaroposa(vítrea).

TABELA 1

COMPOSIÇÃO DOS TIPOS DE SILICATOS UTILIZADOS

TIPO	1º	2º
% SiO <sub>2</sub>	61,25	28,84
% Na <sub>2</sub> O	30,43	8,85
Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	1:2,0	1:3,3

A análise da água destilada revelou a presença de 8 p.p.m. de cloreto, que devem ser somado à concentração das soluções utilizadas, e que seguem:

NaCl - 3%

NaCl - 60 p.p.m.

NaCl - 1060 p.p.m.

Na<sub>2</sub>O : 2SiO<sub>2</sub> - 10 p.p.m.

NaCl -3% + Na<sub>2</sub>O : 2SiO<sub>2</sub> - 10 p.p.m.

NaCl -3% + Na<sub>2</sub>O : 2SiO<sub>2</sub> - 10 p.p.m. + 2,0 p.p.m. de Cu<sup>++</sup>

NaCl -3% + 2,0 p.p.m.

Na<sub>2</sub>O : 3,3SiO<sub>2</sub> - 1 g/l

Na<sub>2</sub>O : 3,3SiO<sub>2</sub> - 1 g/l + NaCl - 60 p.p.m.

Na<sub>2</sub>O : 3,3SiO<sub>2</sub> - 1 g/l + NaCl - 1060 p.p.m.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . 10 H<sub>2</sub>O - 0,1 M

Na<sub>2</sub>O : 3,3SiO<sub>2</sub> - 5 g/l + NaCl - 60 p.p.m.

## 2.2 - Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram cortados do perfil anodizado, em forma retangular 2,0 x 1,5 cm, sendo uma parte destes decapados em NaOH 10% e lavados em HNO<sub>3</sub> 10% e água destilada, enquanto o restante foi mantido anodizado sem sofrer nenhum outro tratamento superficial.

Cada corpo de prova foi conectado a um fio condutor de cobre, que em alguns casos foi colocado dentro de um tubo de pirex, para utilização em célula que permite desarejamento (figura 9), através da qual se borbulhou, para isto, nitrogênio purificado pelo método de Gilroy e Mayne<sup>15</sup>. Nos ensaios realizados ao ar, foi usada a célula da figura 10. O recobrimento dos corpos de prova foi realizado com uma resina epoxi, deixando-se exposta somente uma área de 1 cm<sup>2</sup> em uma das faces.

Obs: O valor de pH das soluções contendo 5 g/l de silicato de sódio neutro foi de 10,4.

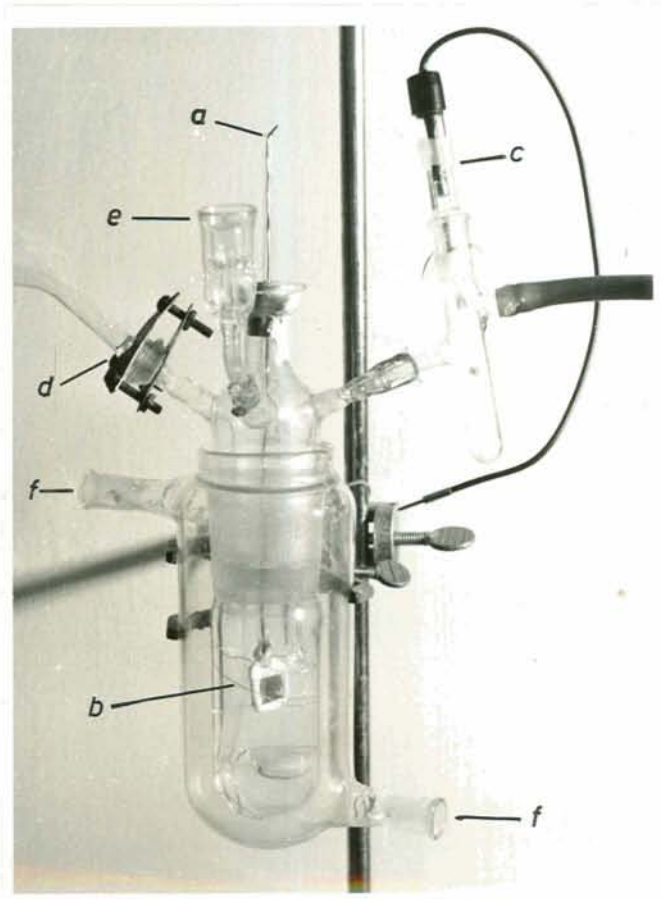


Fig. 9 - Célula de desarejamento utilizada: a) corpo de prova; b) contra-eletrodo de platina; c) eletrodo de referênça e Luggin; d) entrada de nitrogênio; f) circulação do líquido termostático.

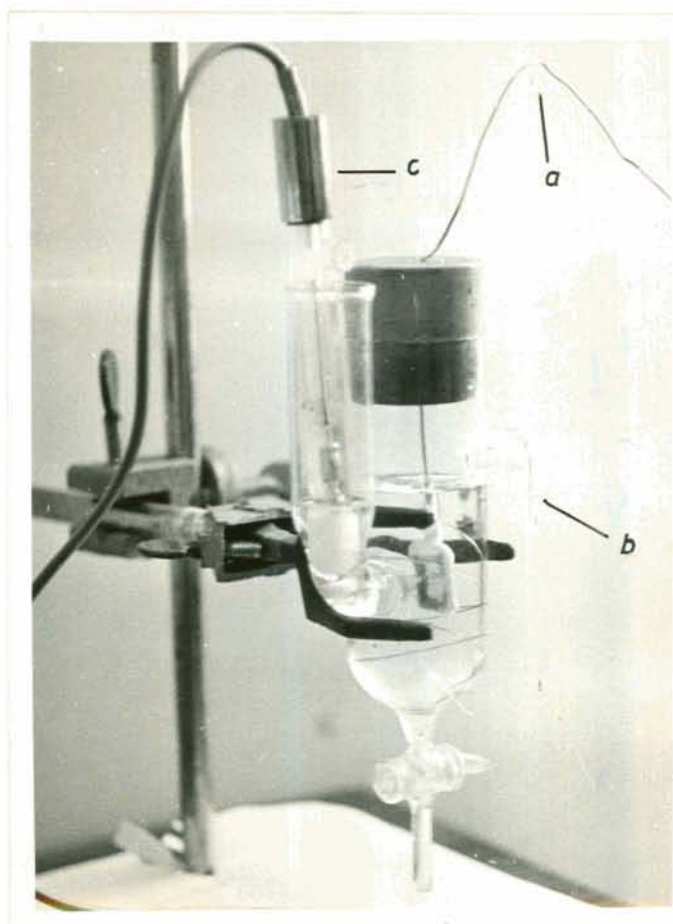


Fig. 10 - Célula simples utilizada  
a) corpo de prova; b) contra-eletrodo de platina; c) eletrodo de referência e luggin.

Uma vez seca a resina, procedeu-se ao polimento eletrolítico dos corpos de prova decapados, em solução de ácido perclórico 10% em butilcellosolve, a 0°C, com uma tensão de 30 V aplicada durante três horas, sendo as amostras depois lavadas em álcool etílico e água destilada, secas mediante ar quente e guardadas em dessecadores de sílica gel até seu uso.

### 2.3 - Equipamentos

Os equipamentos utilizados para os diversos tipos de ensaio foram:

- Potenciostato PAR modelo 173



- Potenciostato Wenking modelo ST 72.
- Milivoltímetro Digital Orion modelo 801 A.
- Milivoltímetro Digital Hellige modelo 7-60.
- Milivoltímetro e pH Metro MV-85-CG.
- Milivoltímetro Digital Orion tipo TR-1651-2.
- Registrador ECB modelo BR-102.
- Espectrômetro infravermelho de rede - Perkin-Elmer modelo 257.
- Microscópio eletrônico - Stereoscan 600.
- Difratorômetro de Raio-X Rigaku modelo 4011 B.
- Registrador ótico de alta velocidade Siemens modelo 07601-A 14 - 50 - 715.
- Fonte de corrente Siemens modelo M 0735 - A 22.
- Fonte de Tensão Iena.
- Amplificador de alta impedância de entrada, não inversor , de ganho unitário.
- Eletrodos de referência Metronic, de calomelano e de sulfato mercurioso.

#### 2.4 - Métodos

Os métodos utilizados para obtenção de dados foram os seguintes:

- a) Curvas de polarização potenciostáticas.
- b) Ensaio galvanostáticos.
- c) Ensaio com par galvânico.
- d) Ensaio potenciostáticos de raspado.
- e) Curvas de decaimento de potencial em função do tempo.

##### 2.4.1 - Curvas de polarização

Utilizou-se o traçado de curvas de polarização anódicas potenciostáticas, em que os intervalos de variação

do potencial em função do tempo estabeleceram-se entre 5 e 20 mV, a cada cinco minutos, conforme a rapidez com que se estabilizavam os valores de corrente. Na figura 11 está representado o conjunto de aparelhos utilizados no traçado das curvas de polarização em meios desarejados.

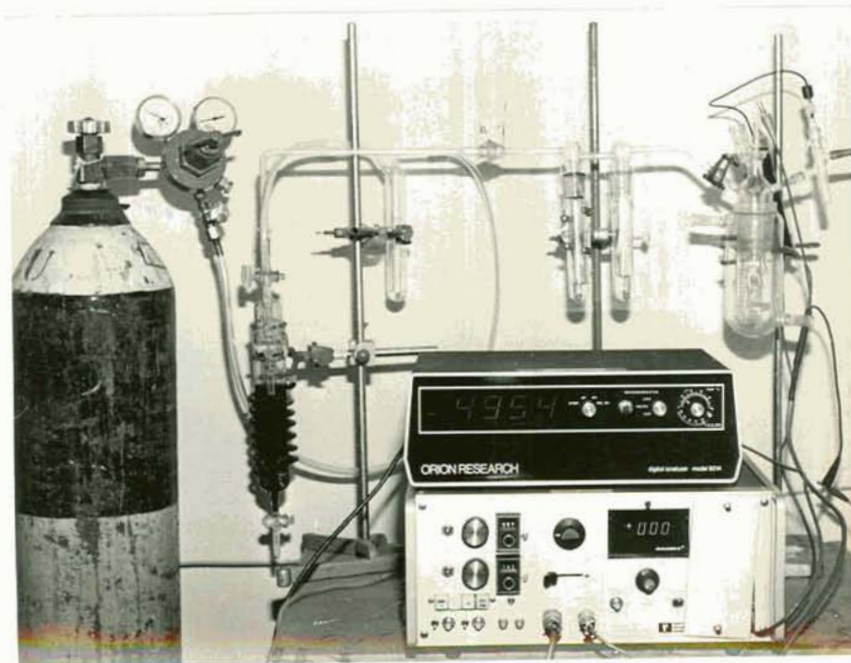


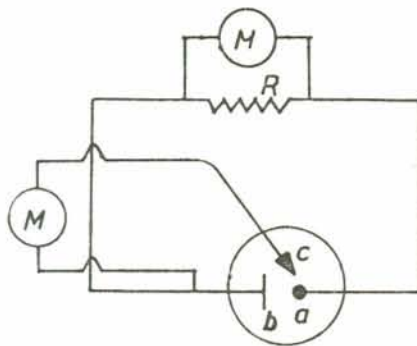
Fig. 11 - Conjunto de aparelhos utilizados no traçado das curvas de polarização em meios desarejados.

#### 2.4.2 - Ensaio galvanostáticos

Nos ensaios galvanostáticos aplicou-se uma densidade de corrente de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ao corpo de prova de alumínio, através de uma fonte de corrente constante, conjunto de uma série de resistências variáveis e bateria, durante quatro horas, tempo suficiente para que o potencial atingisse um valor constante. Este valor de potencial é o potencial de pite e é independente da corrente aplicada, desde que esta seja maior ou igual à densidade de corrente passiva<sup>18</sup>.

### 2.4.3 - Ensaio com par galvânico

Na realização dos testes com par galvânico uniu-se o corpo de prova de alumínio a um eletrodo de platina (metal bastante nobre) de  $3 \text{ cm}^2$  de área, intercalando-se entre ambos uma resistência de  $10 \Omega$  (figura 12), sobre a qual mediu-se a queda de tensão, e com isto determinou-se a densidade de corrente.



R = resistência  $10 \Omega$ .

a = eletrodo de trabalho.

b = contra-eletrodo de platina.

c = eletrodo de referência.

M = milivoltímetro.

Fig. 12 - Circuito utilizado nos ensaios com par galvânico.

### 2.4.4 - Ensaio de raspado

Nestes ensaios, em que se procurou determinar com exatidão o potencial de pite conforme sugerido por vários autores<sup>29</sup>, procedeu-se a variação do potencial em intervalos de  $10 \text{ mV}$  a cada cinco minutos, e com o auxílio de um estilete de carborundum fixado à extremidade do Luggin, procedeu-se ao raspado da superfície do alumínio, em cada valor de potencial aplicado. Após executado o raspado, e se o potencial estiver abaixo do potencial de pite do material, espera-se que a corrente apresente um pico e rapidamente retorne ao valor inicial, correspondente ao estado passivo. No potencial de pite e acima, a corrente deveria subir e, ao retornar, permanecer em valores maiores aos anteriores ao raspado, indicando o início da propagação dos pites.

### 2.4.5 - Curvas de decaimento de potencial em função do tempo

Na realização das medidas de capacitância, aplicou-se aos corpos de prova de alumínio polido, nos diferentes eletrólitos de teste, uma densidade de corrente de  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (figuras 13 e 14) por um tempo suficiente para que o potencial atingisse um valor estável e então, abrindo-se o circuito, registrou-se a variação de potencial em um registrador ótico de alta velocidade. Medindo-se a declividade da curva de decaimento do potencial em função do tempo, determinar-se-ia o valor da capacitância.

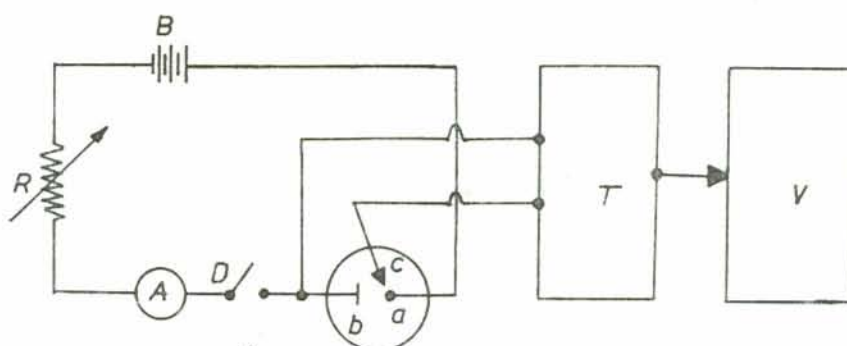


Fig. 13 - Diagrama de blocos da montagem utilizada para a determinação das curvas de decaimento de potencial em função do tempo.  
 A - amperímetro; a - eletrodo de trabalho; B - bateria; b - contra-eletrodo de platina; c - eletrodo de referência; D - chave de mercúrio; R - resistor variável; T - transformador de impedância; V - registrador ótico de alta velocidade.

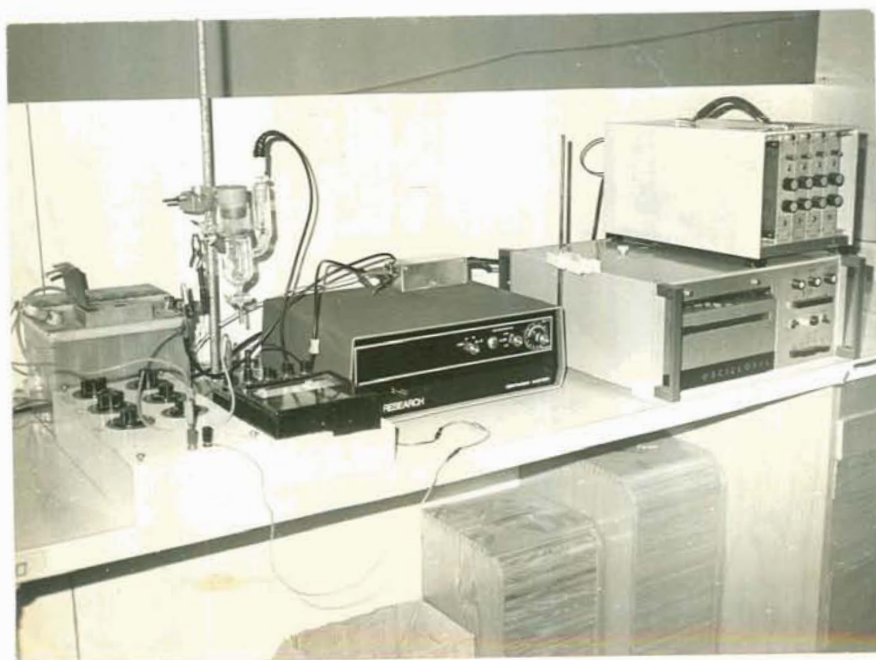


Fig. 14 - Conjunto de aparelhos utilizado para a de terminação das curvas de decaimento de po tencial em função do tempo.

### 3 - RESULTADOS

#### 3.1 - Curvas de polarização

Com o objetivo de verificar o comportamento do silicato de sódio como inibidor da corrosão de ligas Al-Mg-Si em meio contendo cloreto, realizaram-se curvas de polarização anódicas.

O aparecimento de corrosão em frestas (figura 15), em alguns ensaios, entre o recobrimento de resina e o metal, dificultou a interpretação e análise dos dados, devido à impossibilidade de obter-se resultados repetitivos. A corrosão por frestas é resultado das condições de estagnação de eletrólito em zonas restritas, tais como, sob recobrimentos onde produtos de corrosão têm difusão para o meio exterior dificultada. Em meio arejado a formação de células de arejamento diferencial aceleram o surgimento de corrosão em frestas, em pontos de topografia favorável. Com o objetivo de solucionar tal problema, aplicou-se entre a resina epoxi e o metal, uma cobertura de cera de abelha, não sendo alcançada melhora considerável com este procedimento.



Fig. 15 - Detalhe da presença de corrosão por frestas em alumínio polido, colocado em solução de NaCl 60 p.p.m. 1000 X.

Inicialmente determinou-se curvas de polarização anódicas da liga de alumínio polido em soluções de 1 g/l de silicato de sódio neutro adicionadas, respectivamente, de 60 p.p.m. (1) e 1060 p.p.m. de cloreto de sódio (2), e a mesma solução de 1 g/l de silicato de sódio neutro isenta de cloreto de sódio (3) (figura 16). Na figura 17 estão representadas as curvas de polarização em soluções contendo 5 g/l de silicato de sódio neutro (1) e, nesta mesma solução, adicionada de 60 p.p.m. (2), 1060 p.p.m. (3) e 3% de cloreto de sódio (4). Verifica-se que quanto maior a concentração de cloreto presente, mais baixo é o potencial em que a corrente começa a aumentar de modo significativo.

Verifica-se nestas curvas que o alumínio apresenta um comportamento passivo, em ambos os casos, até um certo valor de potencial, apresentando densidades de corrente muito pequenas. Acima deste valor a corrente começa a aumentar, correspondendo ao aparecimento do ataque localizado sobre a superfície do metal.

Na figura 18 estão representadas as curvas obtidas em soluções com concentração constante de 60 p.p.m. de cloreto de sódio e com adição de quantidades crescentes de silicato de sódio neutro: sem adição (1); 1 g/l (2) e 5 g/l (3).

A influência do oxigênio dissolvido na solução sobre as curvas de polarização é mostrada na figura 19, onde estão representadas as curvas de polarização em solução de 5 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de cloreto de sódio em meio arejado, mesma solução desarejada e em 1060 p.p.m. de cloreto de sódio arejado.

Analisando a figura 20, onde estão colocadas as curvas de polarização anódicas em solução de 1060 p.p.m. de cloreto de sódio (1), e da mesma solução adicionada de 1 g/l (2) e 5 g/l de silicato de sódio neutro (3), nota-se que o potencial em que a densidade de corrente começa a crescer é praticamente o mesmo para as curvas (1) e (2), enquanto que para a curva (3) o potencial é mais alto.

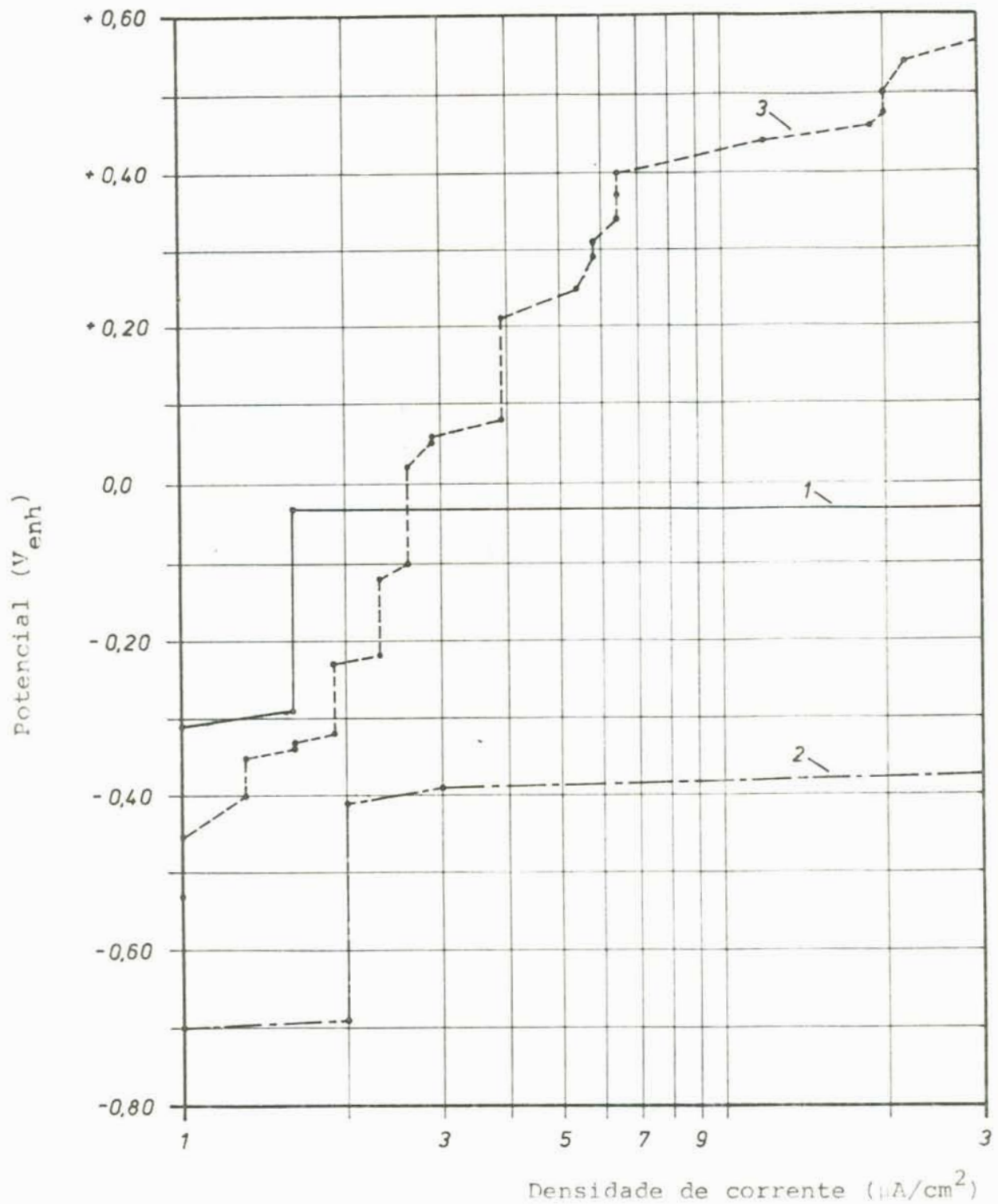


Fig. 16 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas em corpos de prova de alumínio polido, em soluções: (1) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl e (3) 1 g/l de silicato de sódio neutro.



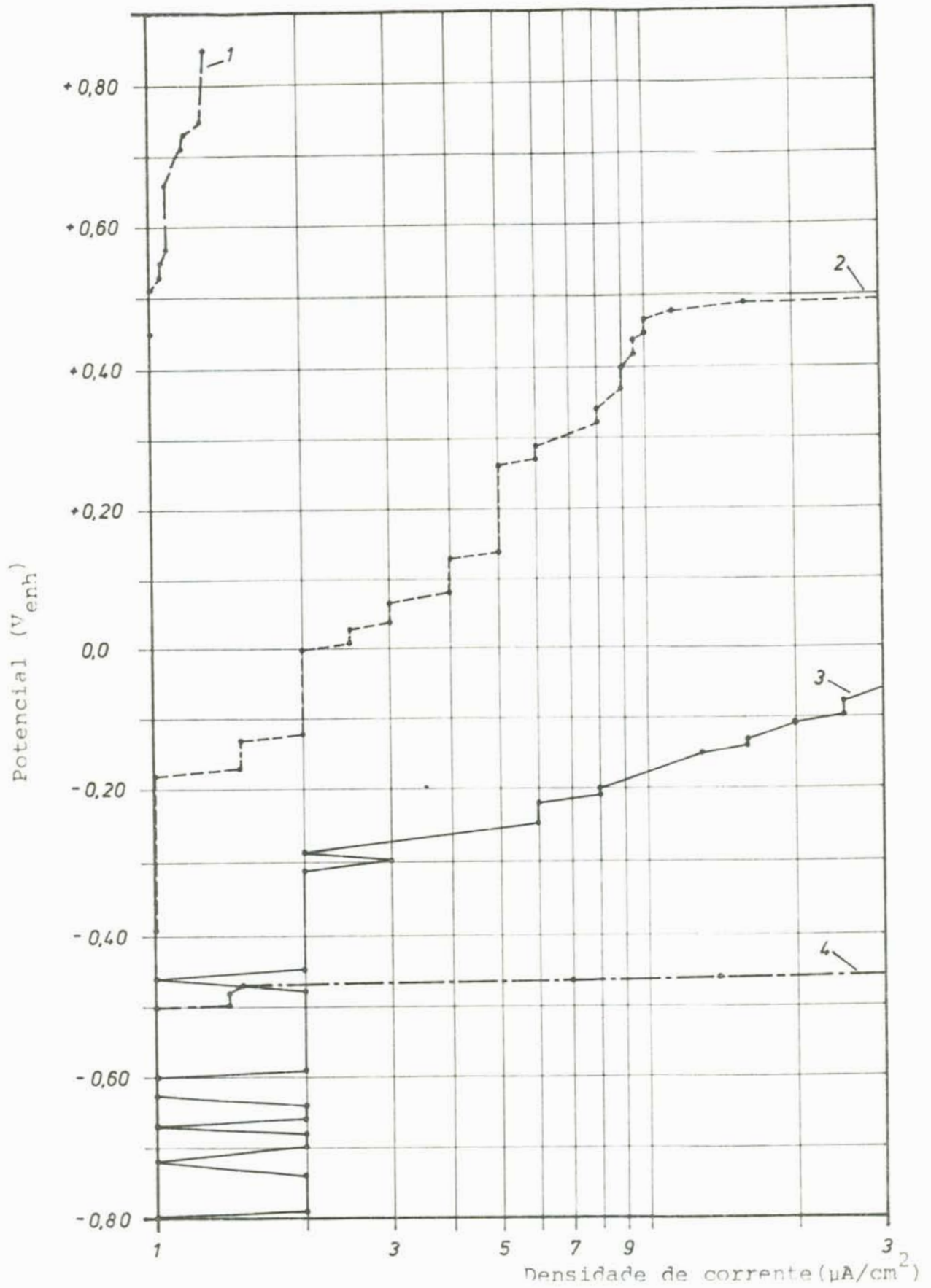


Fig. 17 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas em corpos de prova de alumínio polido, em soluções: 5 g/l de silicato de sódio neutro (1) e, nesta mesma solução adicionada de 60 p.p.m. (2), 1060 p.p.m. (3) e 3% de NaCl (4).

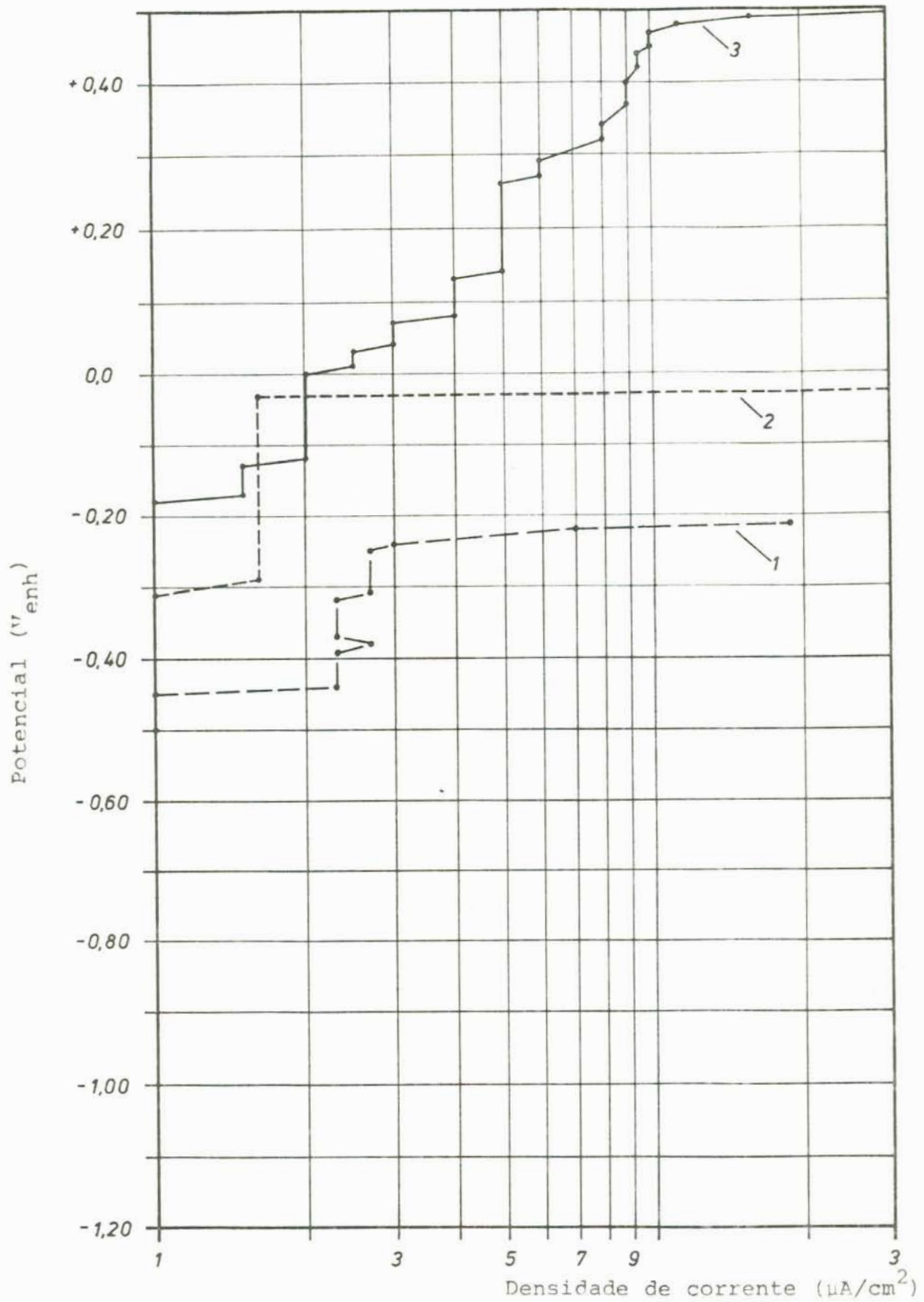


Fig. 18 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas em corpos de prova de alumínio polido, em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl.

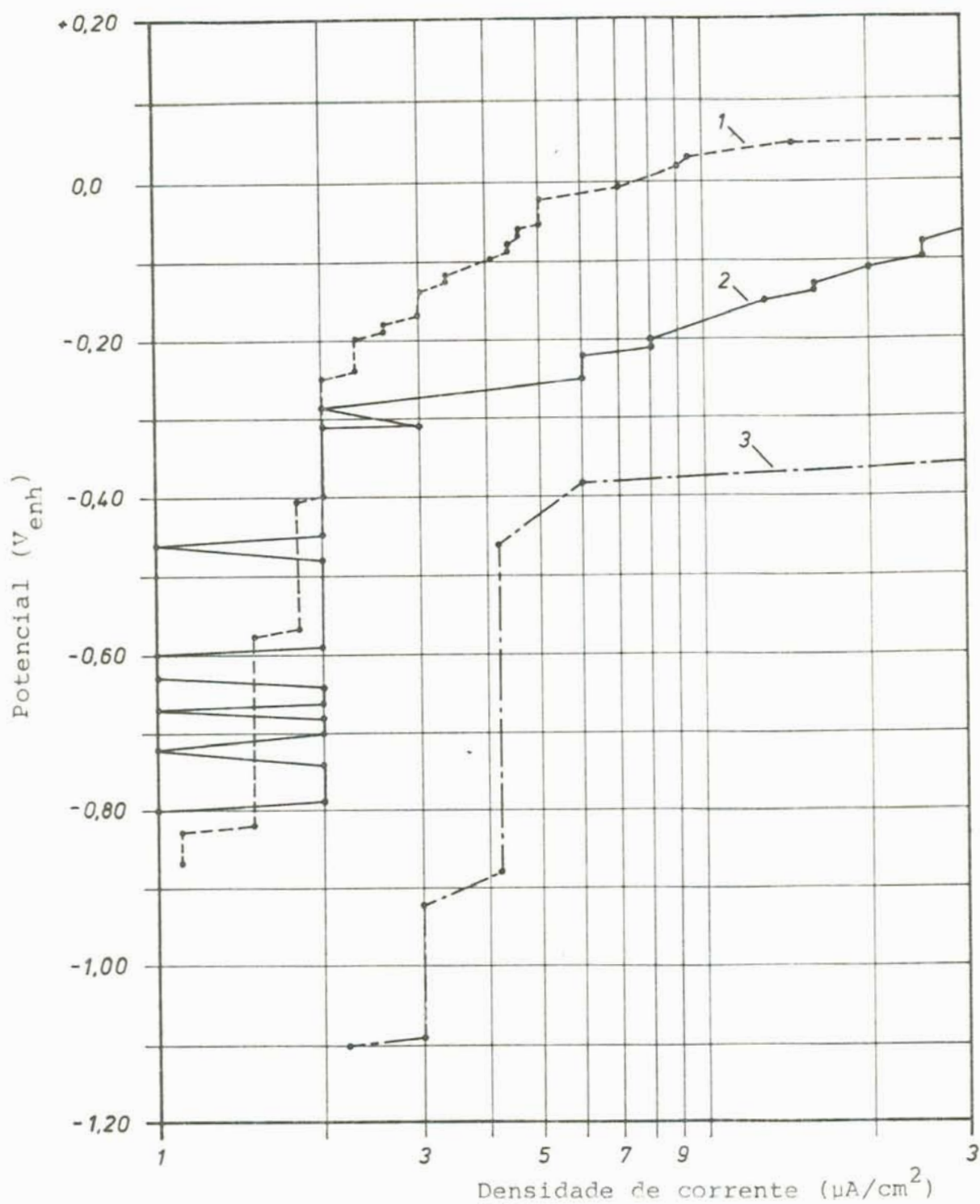


Fig. 19 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas em corpos de prova de alumínio polido, em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl em meio desarejado (1), mesma solução arejada (2) e em 1060 p.p.m. de NaCl arejado (3).

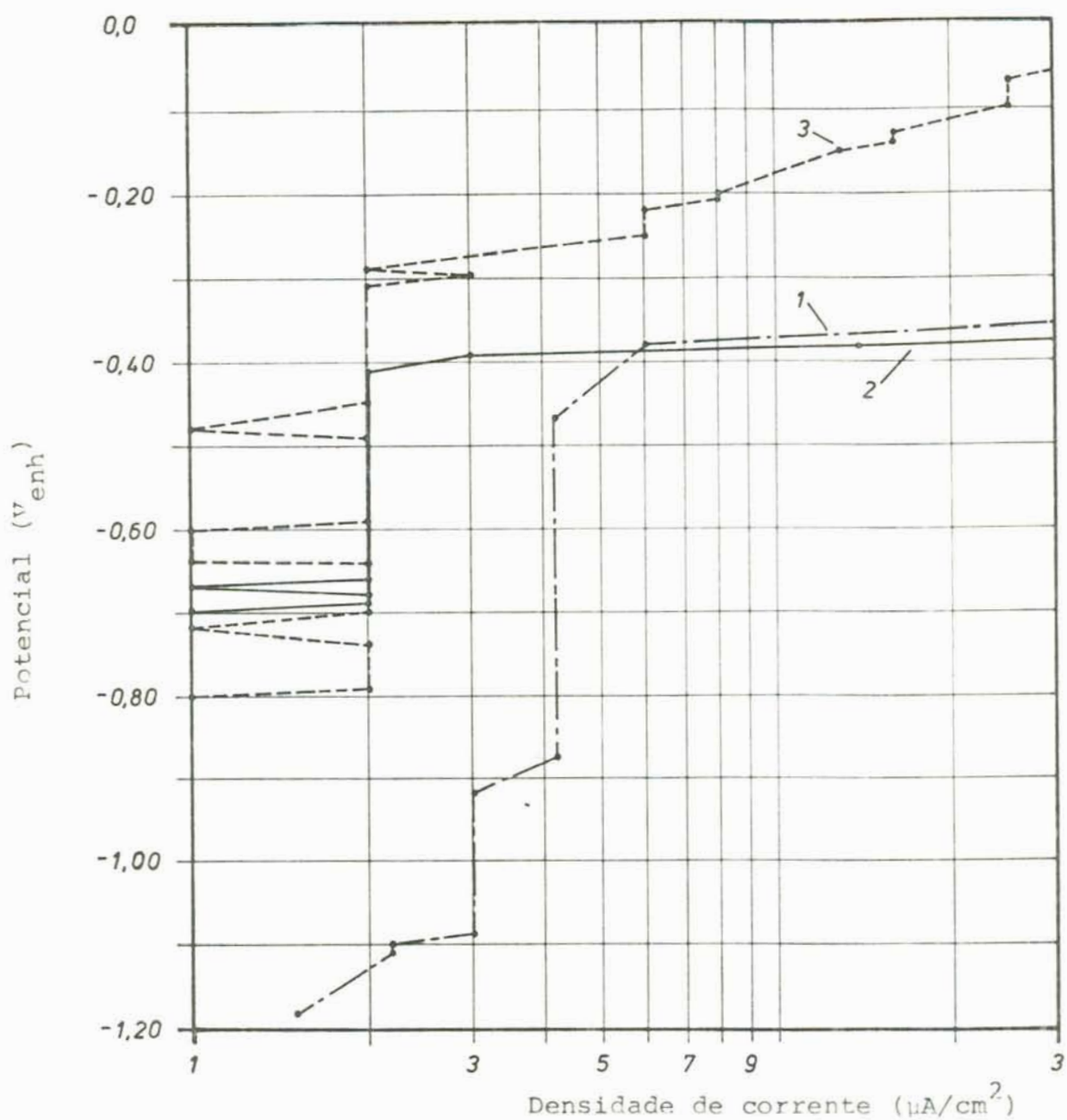


Fig. 20 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas obtidas com corpos de prova de alumínio polido, em solução: (1) 1060 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl (3) 5 g/l de de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl.

O traçado de curvas de polarização anódica com raspado (figura 21), foi utilizado com a intenção de determinar com mais precisão o potencial de pite dos corpos de prova de alumínio polido em soluções de cloreto de sódio 60 p.p.m. (1), 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio (2) e 5 g/l de silicato de sódio neutro (3).

Observações dos corpos de prova utilizados no traçado das curvas 1 e 2, mostraram a presença de pites na região do riscado, concluindo-se que o valor de potencial está abaixo do último valor de potencial em que se fez o raspado. A forma das curvas 1 e 2 de densidade de corrente x tempo (figura 21), não permitiu concluir com facilidade quais os valores exatos de potencial de pite. Na figura 22 foi aplicado um potencial de  $-0,240 V_{enh}$  aos corpos de prova de alumínio polido, por um período de três horas após o qual foi feito raspado na superfície, sendo a corrente registrada em função do tempo.

Curvas de polarização anódica foram realizadas com corpos de prova de alumínio anodizado em soluções de cloreto de sódio 1060 p.p.m. (1), 1 g/l de silicato de sódio neutro (2), 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de cloreto de sódio (3) e 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio (4) (figura 23). A densidade de corrente começa a aumentar em (1) a um potencial bem mais baixo do que em (2), enquanto que em (3) e (4) a densidade de corrente permanece em torno de  $2 \mu A/cm^2$ , não revelando a análise metalográfica da superfície a presença de pites.

Os valores de potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar, em alumínio anodizado, é bem maior que os obtidos em alumínio polido, como também obtido por Richaud<sup>32</sup>.

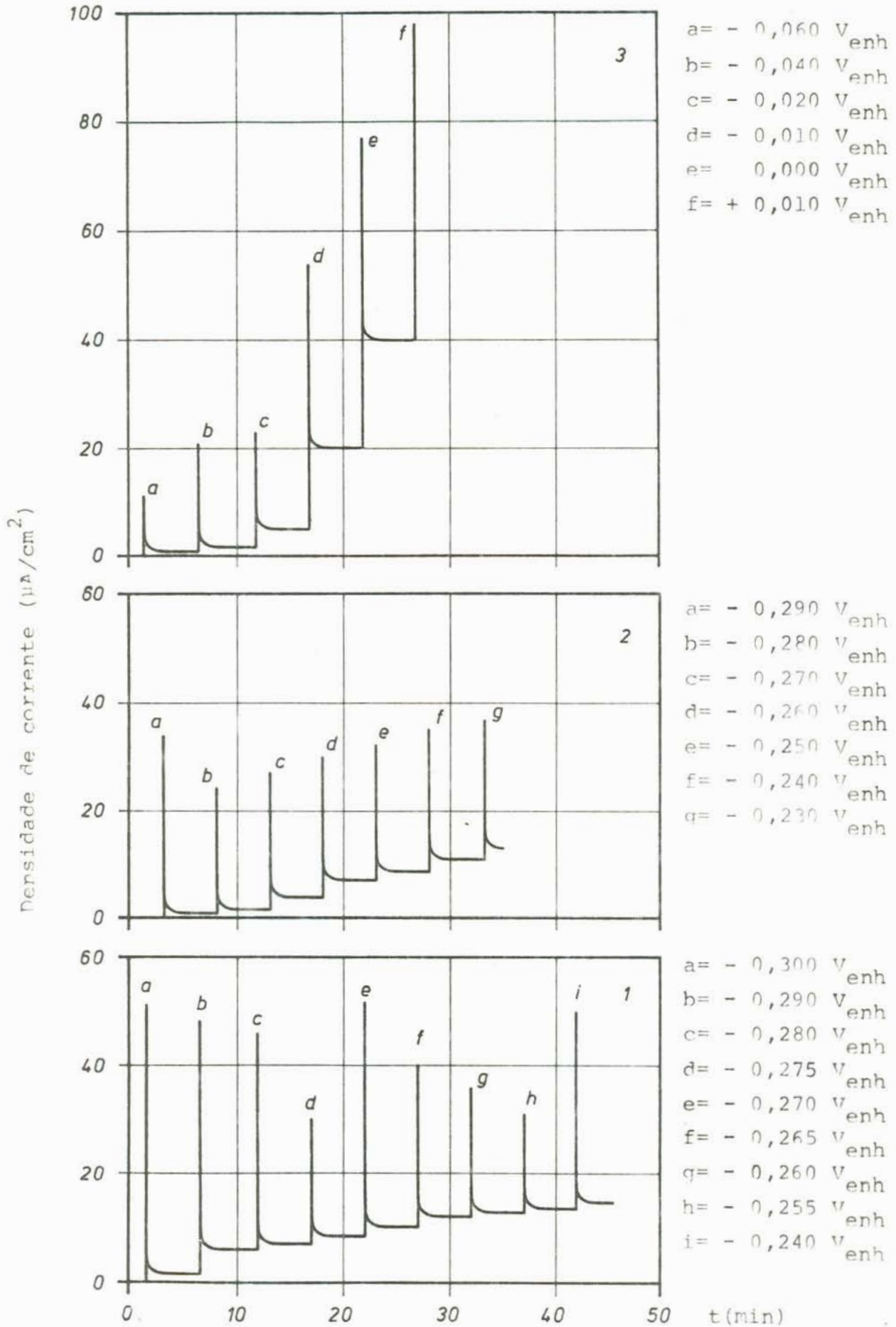


Fig. 21 - Curvas de raspado, representando a densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polido, em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl, (2) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro.

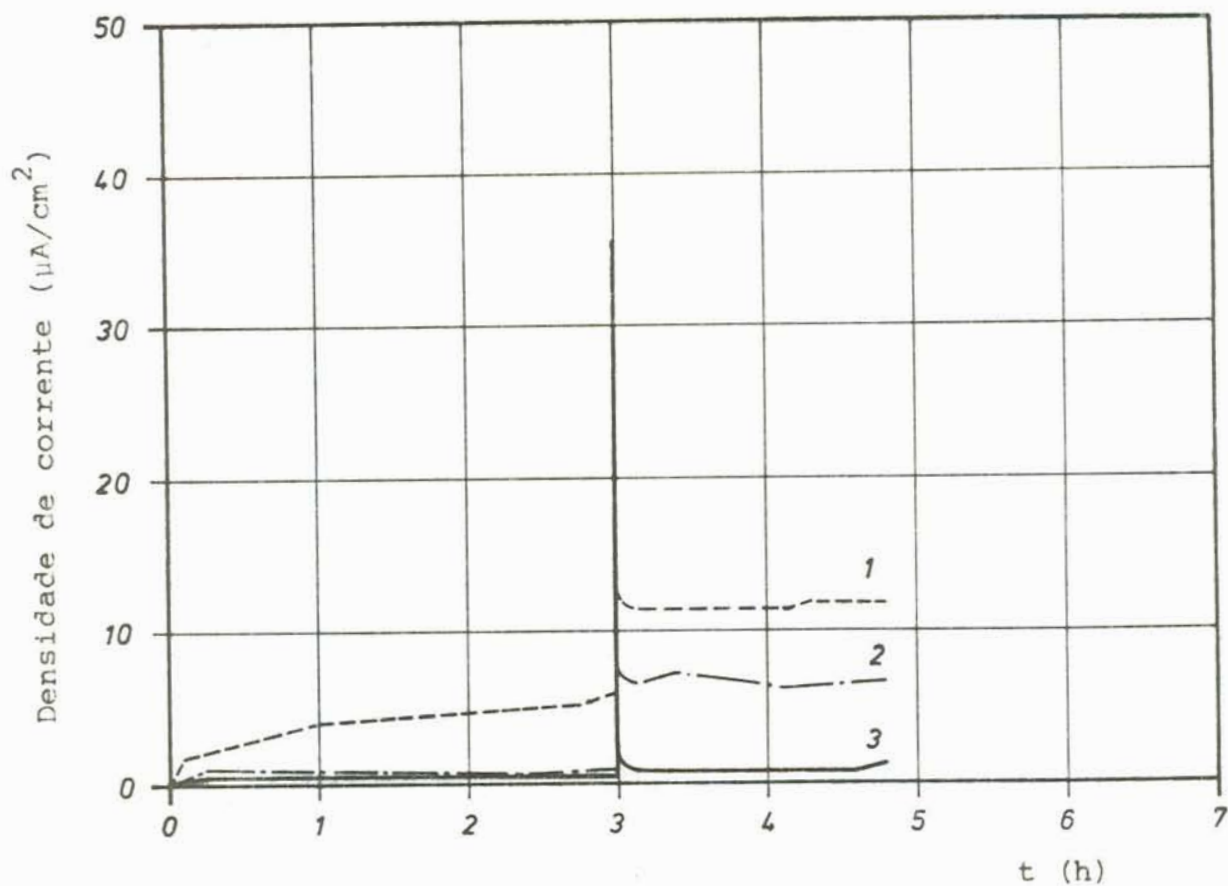


Fig. 22 - Curvas de densidade de corrente x tempo, obtidas com corpos de prova de alumínio polido, colocados em solução por um período de três horas a um potencial de  $-0,240 V_{\text{enh}}$  em soluções: (1) 60 p.p.m. de NaCl, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl.

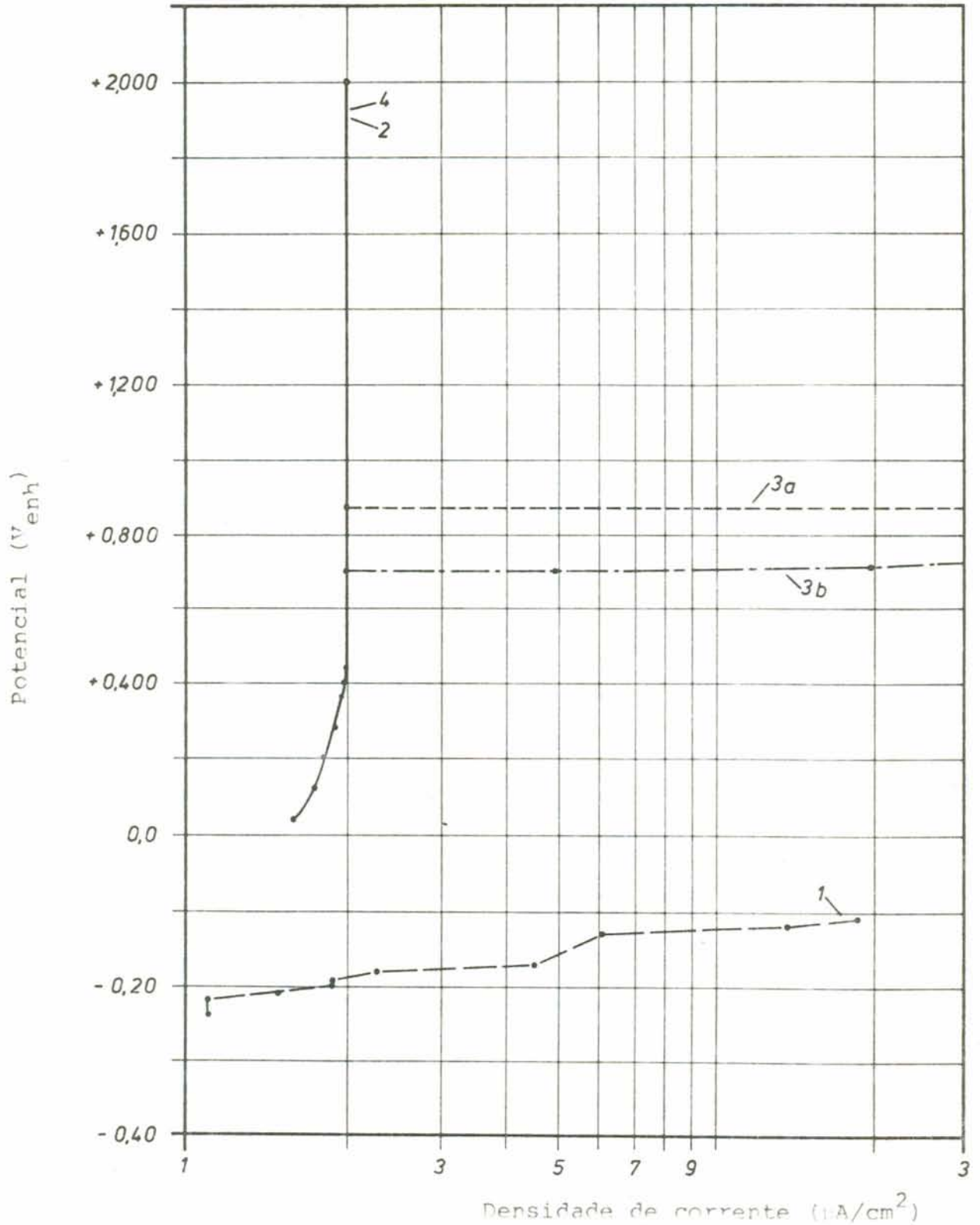


Fig. 23 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas obtidas com corpos de prova anodizados, em soluções: (1) 1060 p.p.m. de cloreto de sódio, (2) 1 g/l de silicato de sódio neutro, (3) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de cloreto de sódio e (4) 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio.



### 3.2 - Curvas de potencial em função do tempo

Com o objetivo de verificar-se o comportamento do potencial em função do tempo, foram colocados corpos de prova polidos em soluções: 1 g/l de silicato de sódio neutro (1), 5 g/l de silicato de sódio neutro (2) e 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio (3), fazendo-se medidas do potencial em função do tempo durante alguns dias (figura 24).

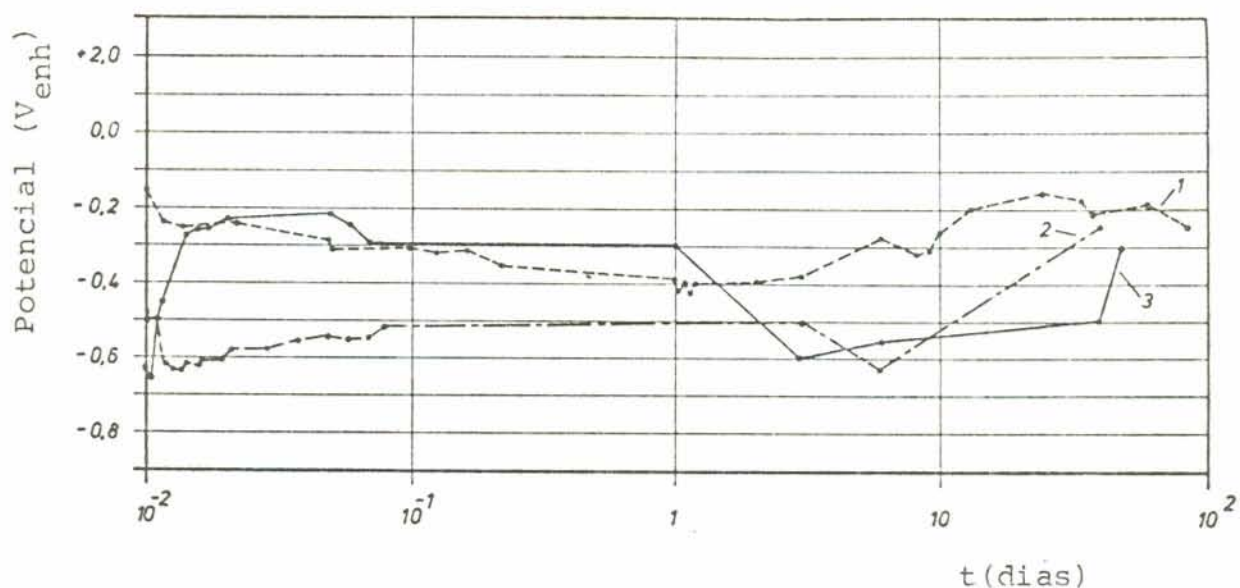


Fig. 24 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polido, em soluções: (1) 1 g/l de silicato de sódio neutro, (2) 5 g/l de silicato de sódio neutro e (3) 5 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio.

3.3 - Potenciais de pite determinados galvanostaticamente

Os potenciais de pite foram determinados pela aplicação de uma densidade de corrente constante de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  em corpos de prova anodizados e polidos em soluções desarejadas. Na tabela 2 estão apresentados os valores destes potenciais em soluções preparadas a partir de cloreto de sódio, silicato de sódio alcalino e adições de 2 p.p.m. de  $\text{CuSO}_4$ . Os resultados desta tabela, determinados em meio desarejado, podem ser comparados aos da tabela 3, em meio arejado.

TABELA 2

POTENCIAIS DE PITE DE ALUMÍNIO ANODIZADO E POLIDO DETERMINADOS EM MEIOS DESAREJADOS PELO MÉTODO GALVANOSTÁTICO.

ALUMÍNIO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO			POTENCIAL DE PITE
	NaCl	$\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2$	$\text{CuSO}_4$	( $V_{\text{enh}}$ )
Anodizado	3%	-	-	- 0,488
Anodizado	3%	10 p.p.m.	-	- 0,490
Anodizado	3%	10 p.p.m.	2p.p.m.	- 0,538
Polido	3%	-	-	- 0,488
Polido	3%	10 p.p.m.	-	- 0,500
Polido	3%	10 p.p.m.	2p.p.m.	- 0,480

TABELA 3

POTENCIAIS DE PITE DE ALUMÍNIO ANODIZADO E POLIDO, EM MEIOS AREJADOS PELO MÉTODO GALVANOSTÁTICO.

ALUMÍNIO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO			POTENCIAL DE PITE
	NaCl	$\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2$	$\text{CuSO}_4$	( $V_{\text{enh}}$ )
Anodizado	3%	-	-	- 0,488
Anodizado	3%	10 p.p.m.	2p.p.m.	- 0,470
Anodizado	3%	-	2p.p.m.	- 0,495
Polido	3%	-	-	- 0,488
Polido	3%	10 p.p.m.	2p.p.m.	- 0,470
Polido	3%	-	2p.p.m.	- 0,500

Na tabela 4 estão representados os valores de potenciais de pite, determinados em soluções arejadas de cloreto de sódio 60 p.p.m., 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio e 1 g/l de silicato de sódio neutro. A densidade de corrente aplicada continuou sendo 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

TABELA 4  
POTENCIAIS DE PITE DE ALUMÍNIO ANODIZADO E POLIDO, DETERMINADOS EM MEIOS AREJADOS PELO MÉTODO GALVANOSTICO.

ALUMÍNIO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO		POTENCIAL DE PITE ( $V_{\text{enh}}$ )
	NaCl	$\text{Na}_2\text{O}: 3,3\text{SiO}_2$	
Anodizado	60 p.p.m.	-	- 0,230
Anodizado	60 p.p.m.	1 g/l	- 0,230
Anodizado	-	1 g/l	- 0,020
Polido	60 p.p.m.	-	- 0,240
Polido	60 p.p.m.	1 g/l	- 0,230
Polido	-	1 g/l	- 0,010
Polido	-	-	- 0,180

### 3.4 - Par galvânico

O uso da técnica do par galvânico possibilita representar em laboratório condições bastante semelhantes às encontradas na prática, quando dado metal entra em contato com outro mais nobre que sirva de cátodo. O uso de medidas de densidade de corrente e potencial pode prover informações sobre o comportamento de metais acoplados galvanicamente.

Os resultados de densidade de corrente em função do tempo obtidos, em alguns casos, estão abaixo da sensibilidade de medida do aparelho (10  $\mu\text{A}$ ), sendo que os pontos qualificados abaixo deste valor são valores estimativos. Com a finalidade de representar a falta de precisão nessas medidas, ha churiou-se as regiões do gráfico onde estão representadas.

Obs: Os diferentes pontos, que aparecem nos gráficos obtidos com par galvânico, representam experimentos repetidos.

Dos ensaios realizados com pares galvânicos, inicialmente, estão representadas as curvas de potencial e densidade de corrente em função do tempo para corpos anodizados, nas seguintes soluções: 60 p.p.m. de cloreto de sódio (figuras 25 e 26), 3% de cloreto de sódio + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino (figuras 27 e 28), 3% de cloreto de sódio + 5 g/l de silicato de sódio neutro (figuras 29 e 30) e 3% de cloreto de sódio (figuras 31 e 32).

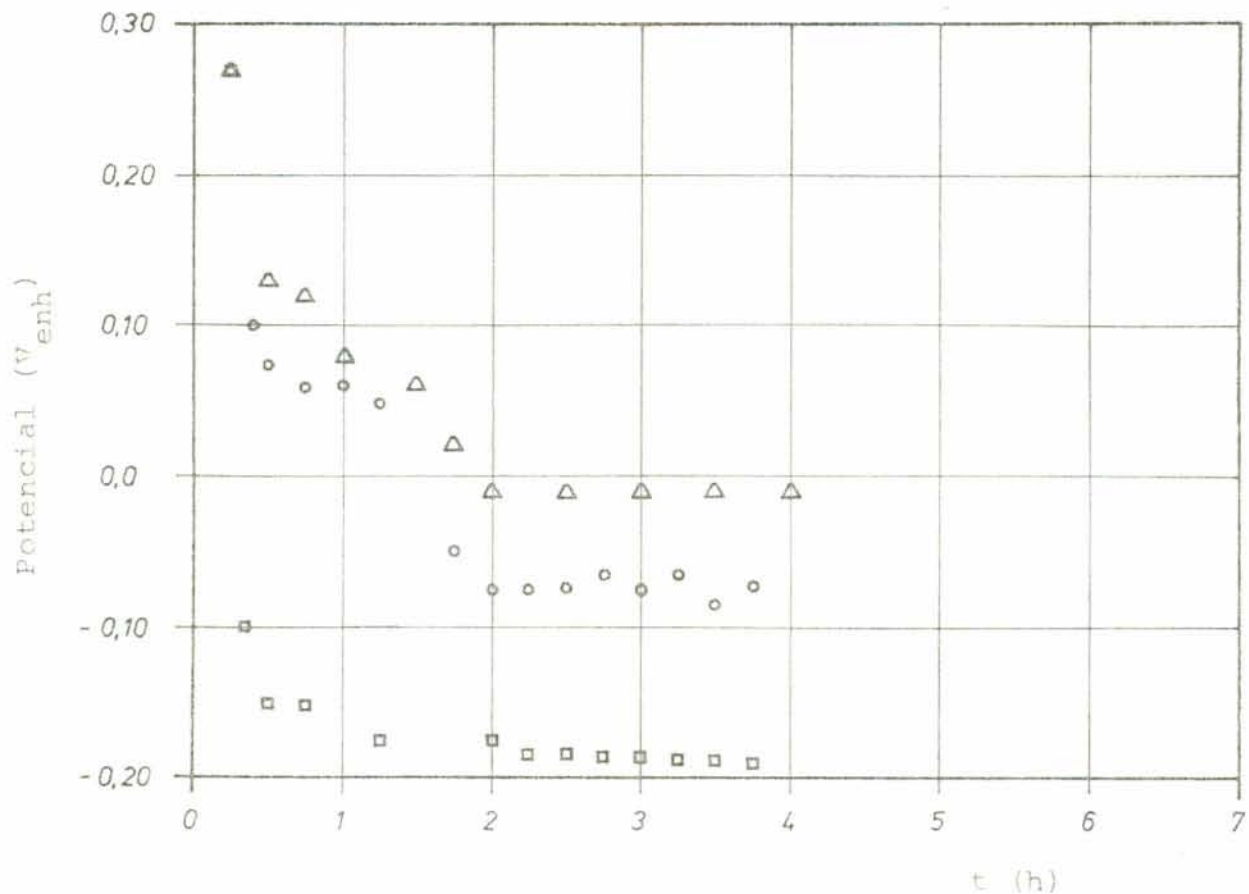


Fig. 25 - Curvas de potencial x tempo obtidas para corpos de prova anodizados acoplados a um cátodo de platina, em solução 60 p.p.m. de NaCl.

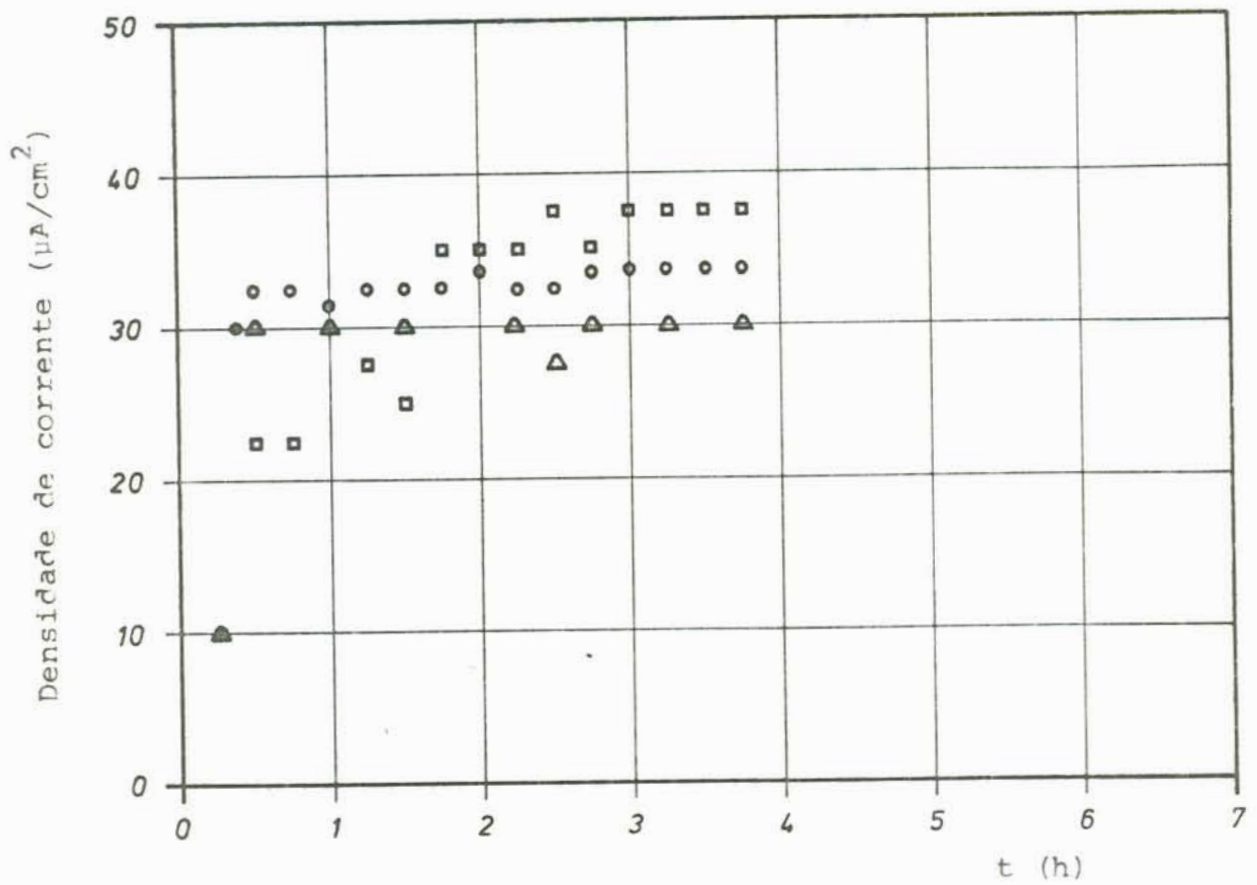


Fig. 26 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas em corpos de prova anodizados acoplados a um cátodo de platina, em solução de 60 p.p.m. de NaCl.



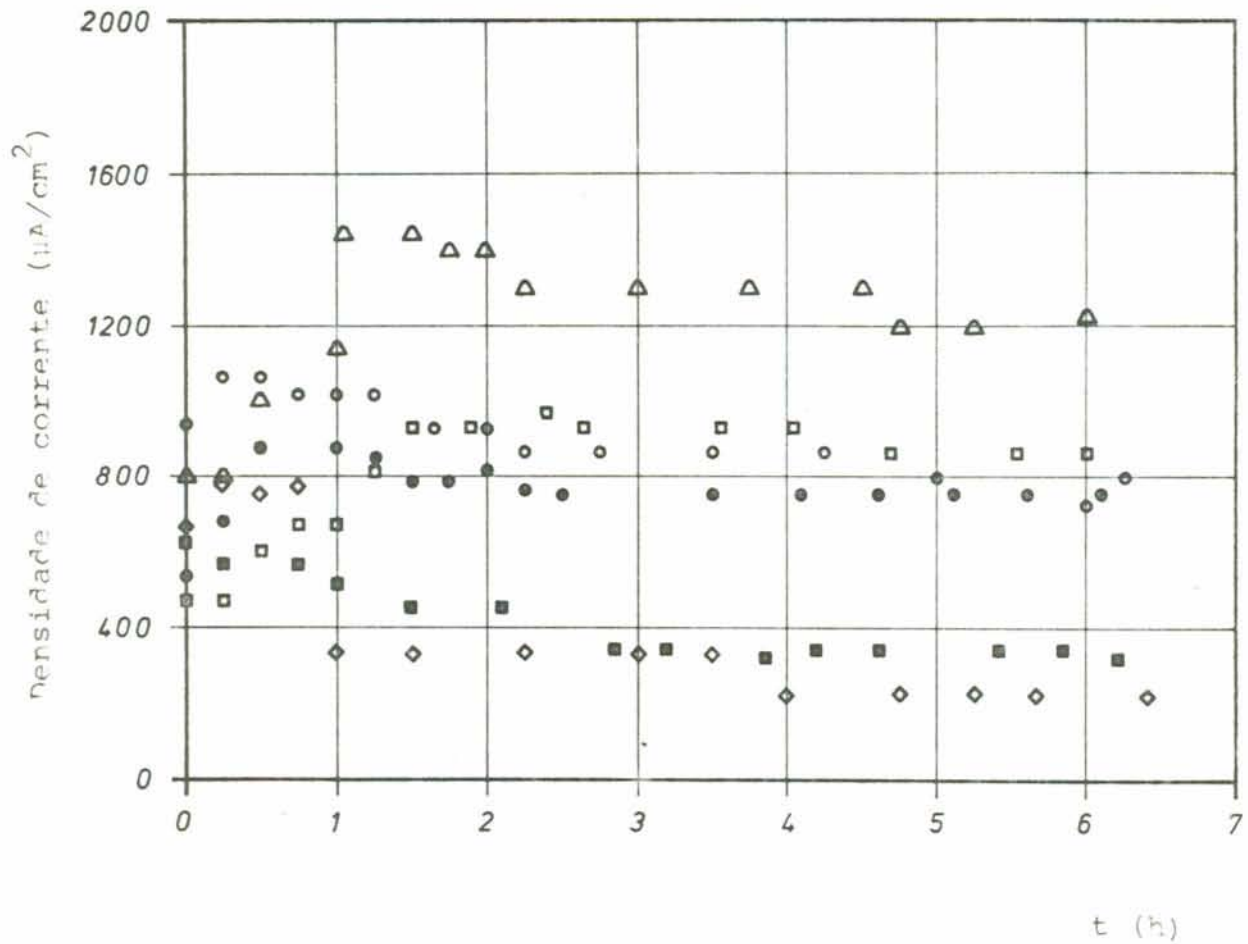


Fig. 28 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 10 p.p.m de silicato de sódio alcalino + 3% de NaCl.

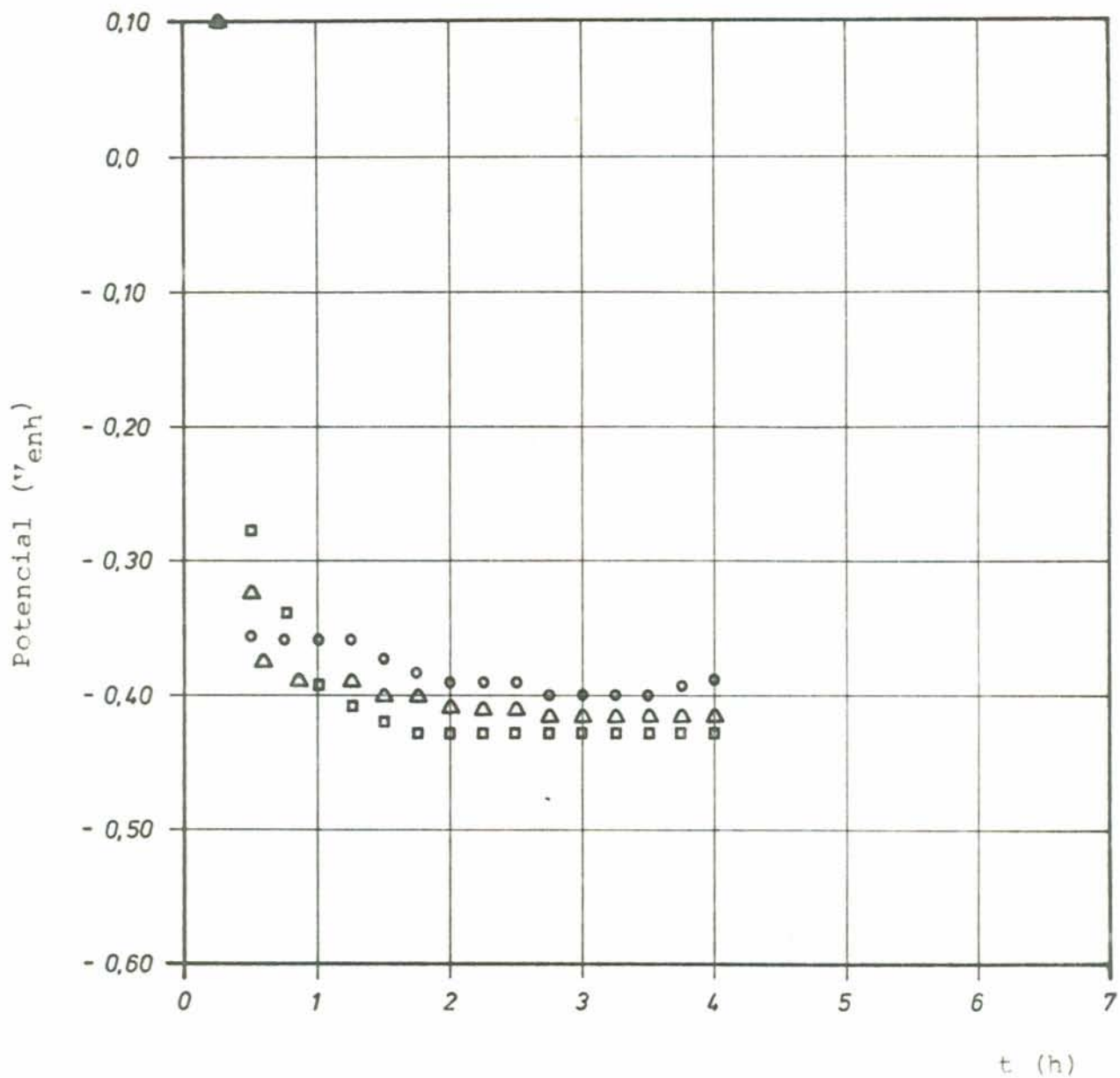


Fig. 29 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl.



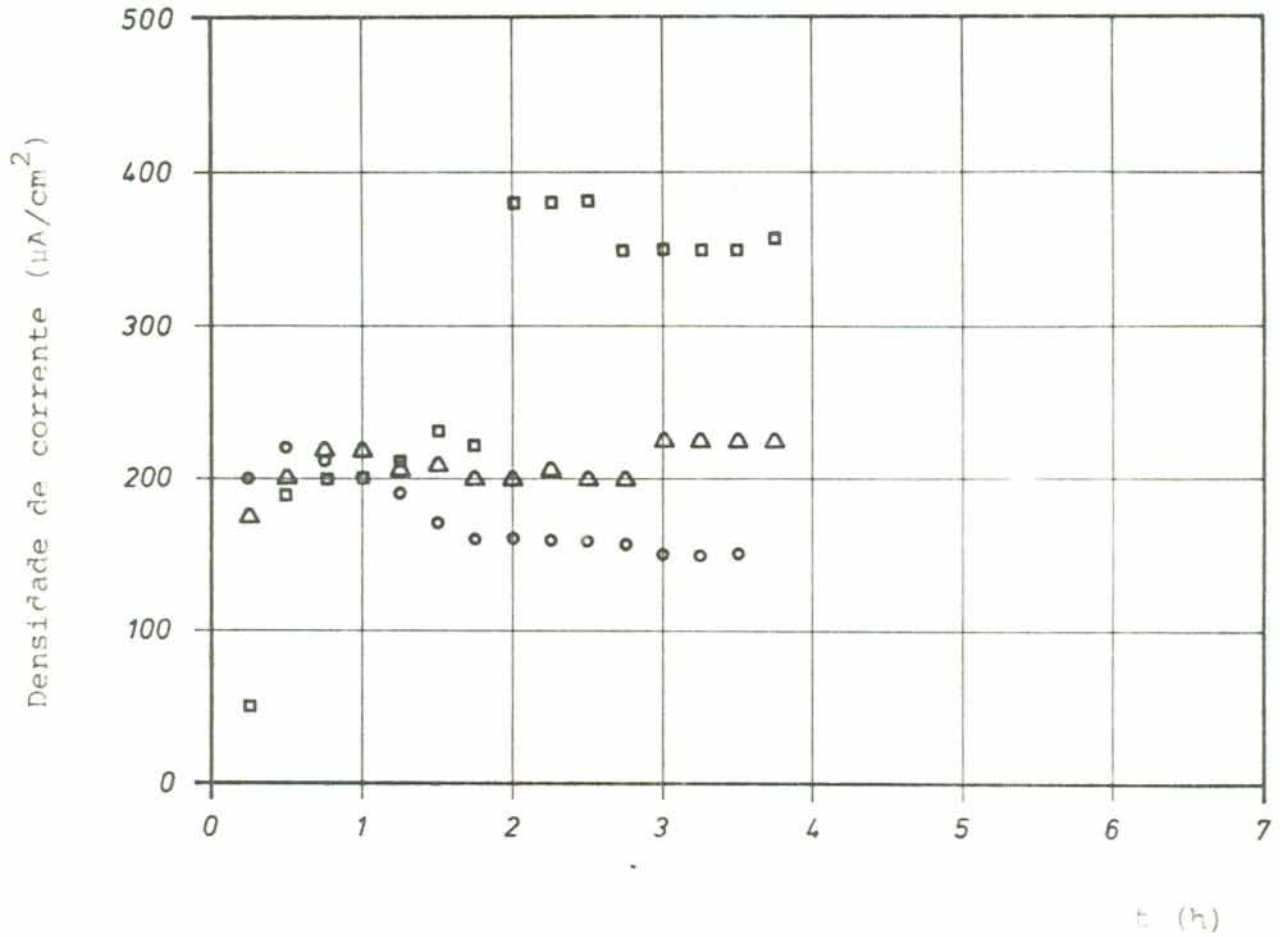


Fig. 30 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl.

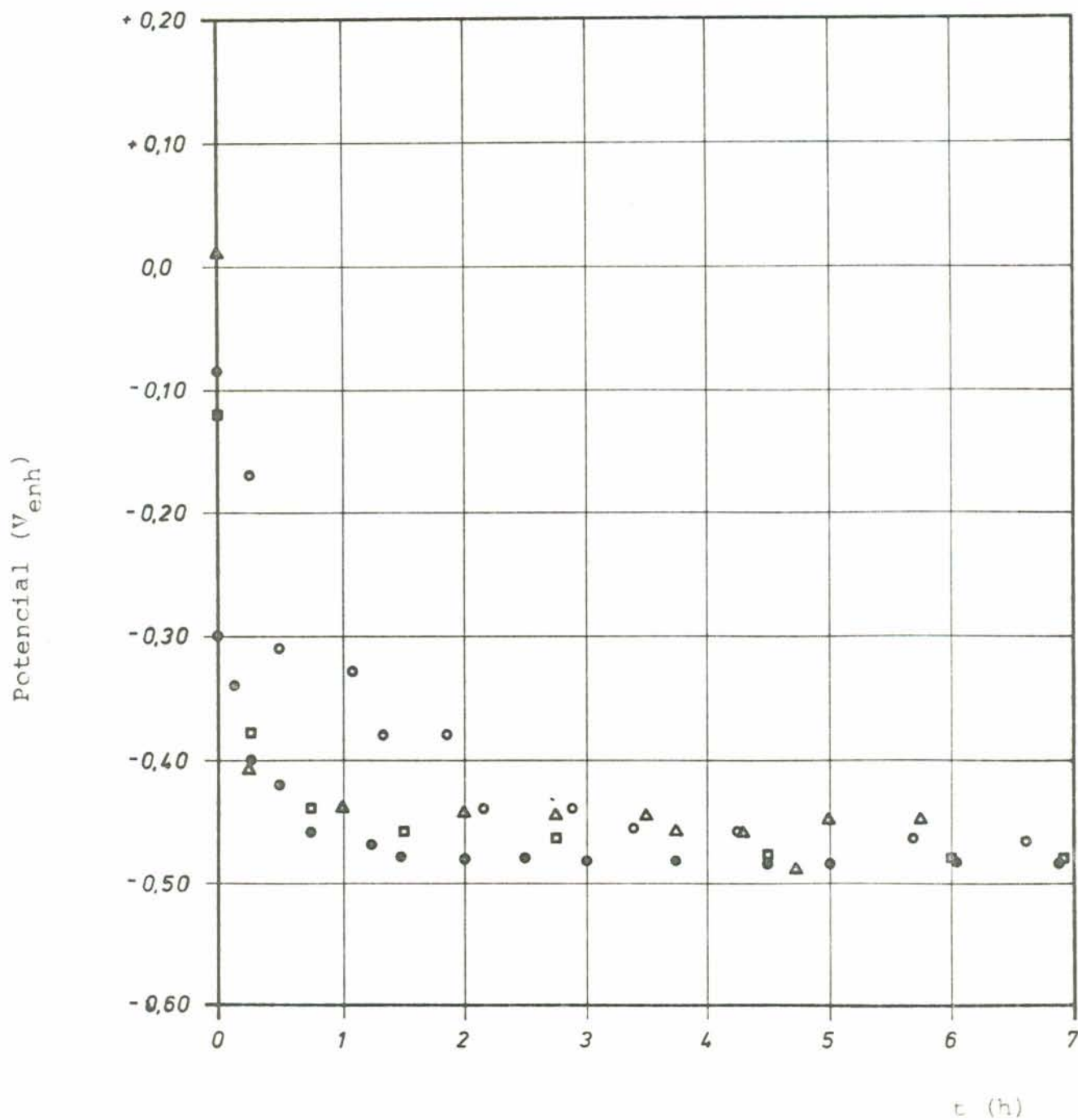


Fig. 31 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 3% de NaCl.

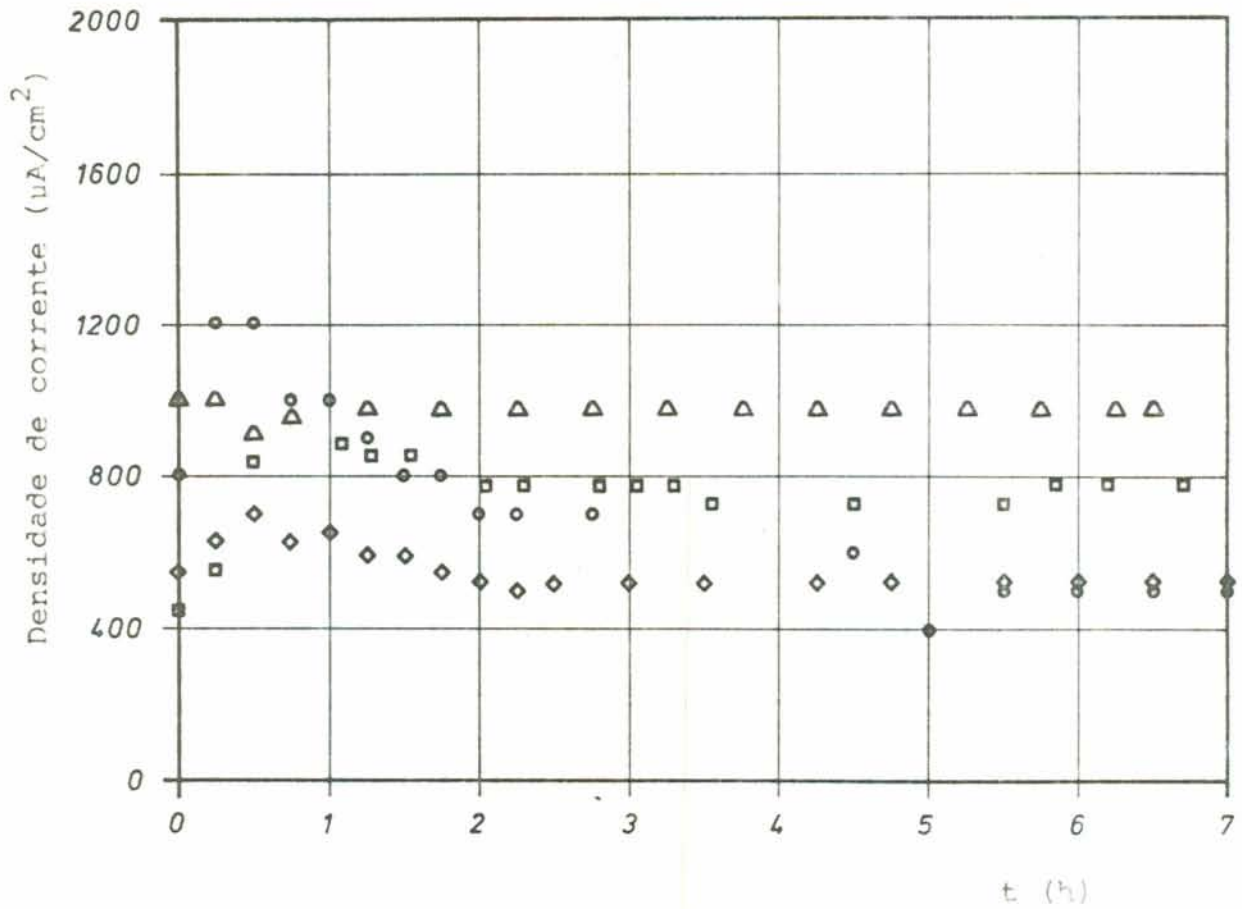


Fig. 32 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 3% de NaCl.

A presença de cobre na concentração de 2 p.p.m. em solução 3% de cloreto de sódio + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino, deu como resultado as curvas de potencial e densidade de corrente em função do tempo das figuras 33 e 34.

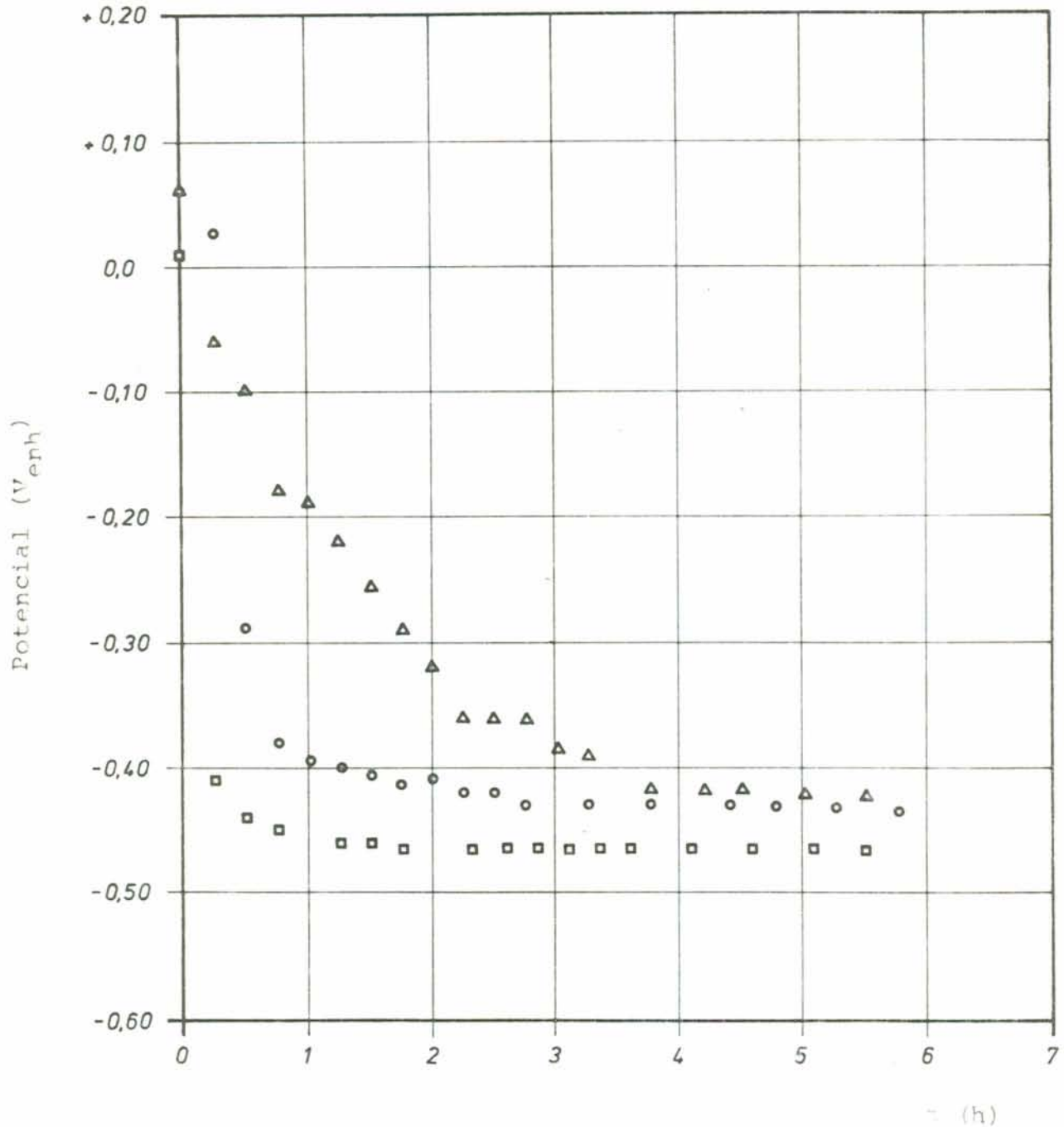


Fig. 33 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 3% de NaCl + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 2 p.p.m. de  $\text{CuSO}_4$ .

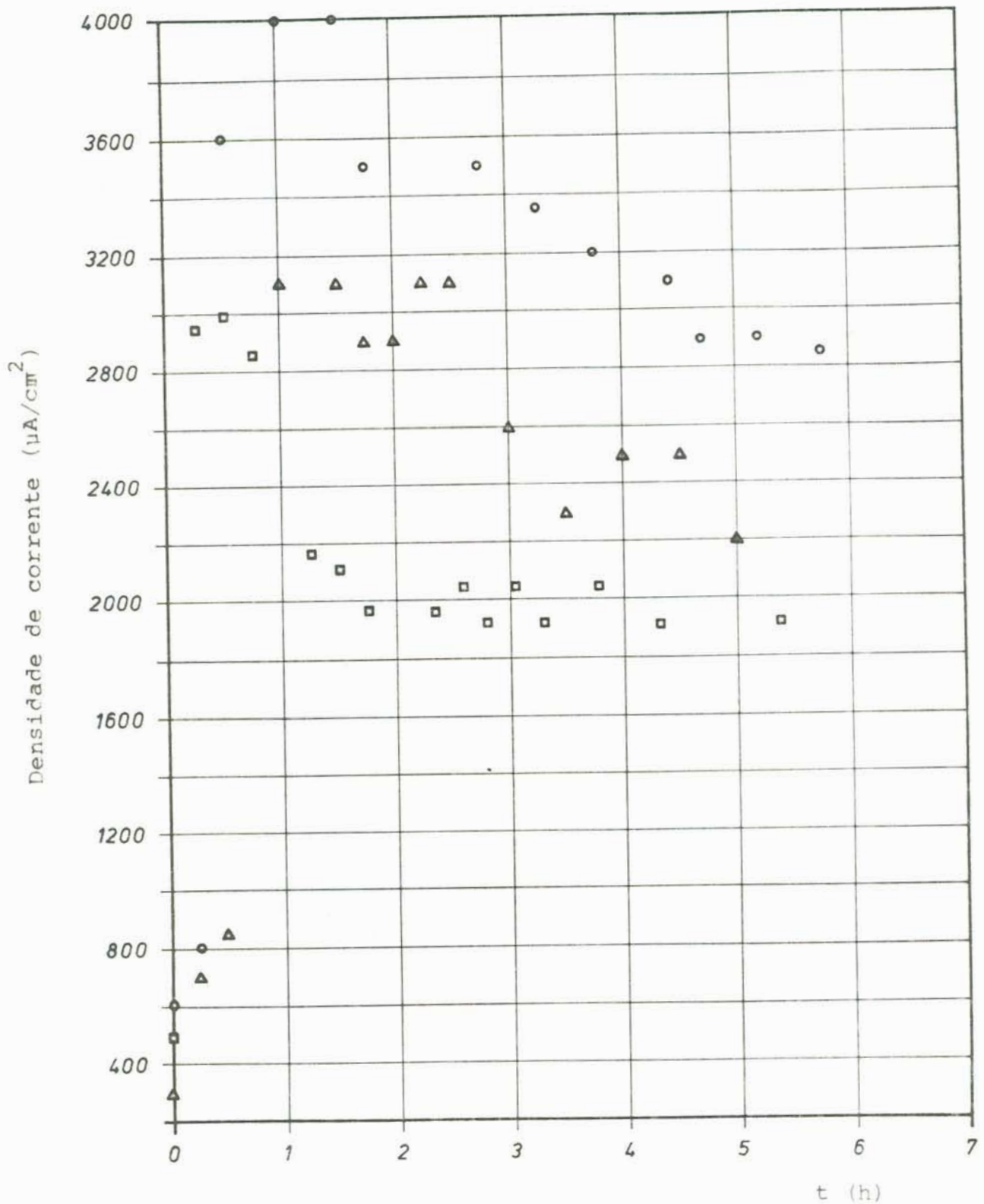


Fig. 34 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino + 2 p.p.m. de  $\text{CuSO}_4$ .

Nas figuras 35 e 36 estão representadas as curvas de potencial x tempo e densidade de corrente x tempo para alumínio anodizado em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio, que podem ser comparadas às curvas das figuras 25 e 26 correspondentes à mesma concentração de cloreto, mas sem adição de inibidor.

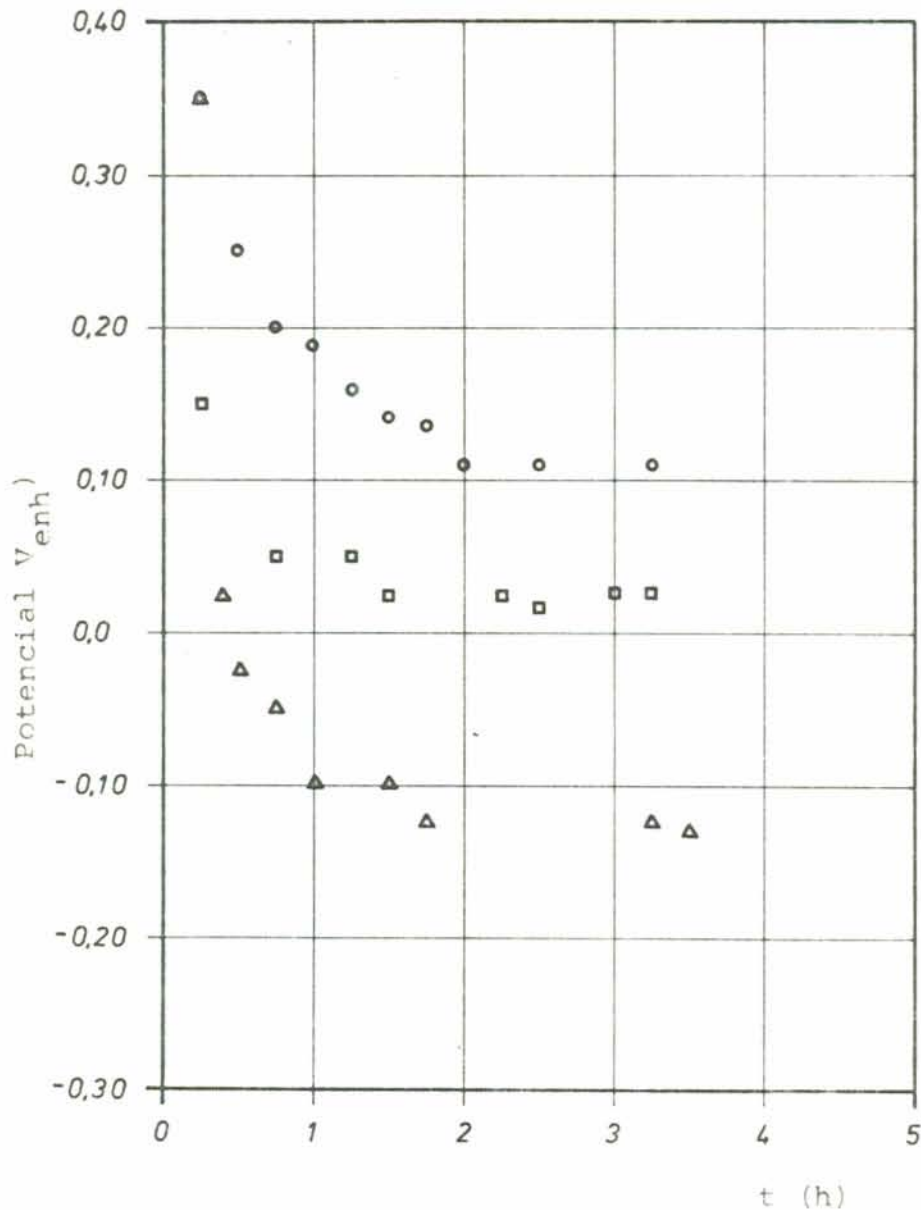


Fig. 35 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl.

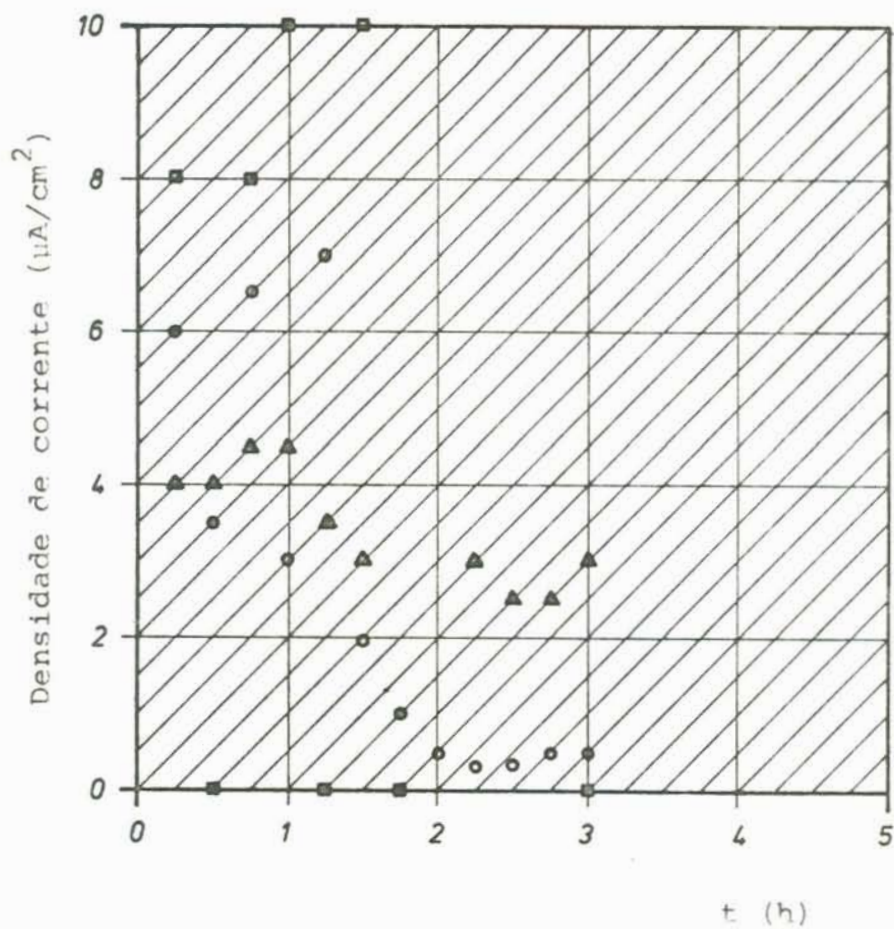


Fig. 36 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio anodizados acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl.

A comparação entre os valores de potencial e densidade de corrente em função do tempo pode ser estabelecida para corpos de prova de alumínio polido em solução 60 p.p.m. de NaCl (figuras 37 e 38), 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de NaCl (figuras 39 e 40), 5 g/l de silicato de sódio neutro + 3% de NaCl (figuras 41 e 42) e somente em 5 g/l de silicato de sódio neutro (figuras 43 e 44).

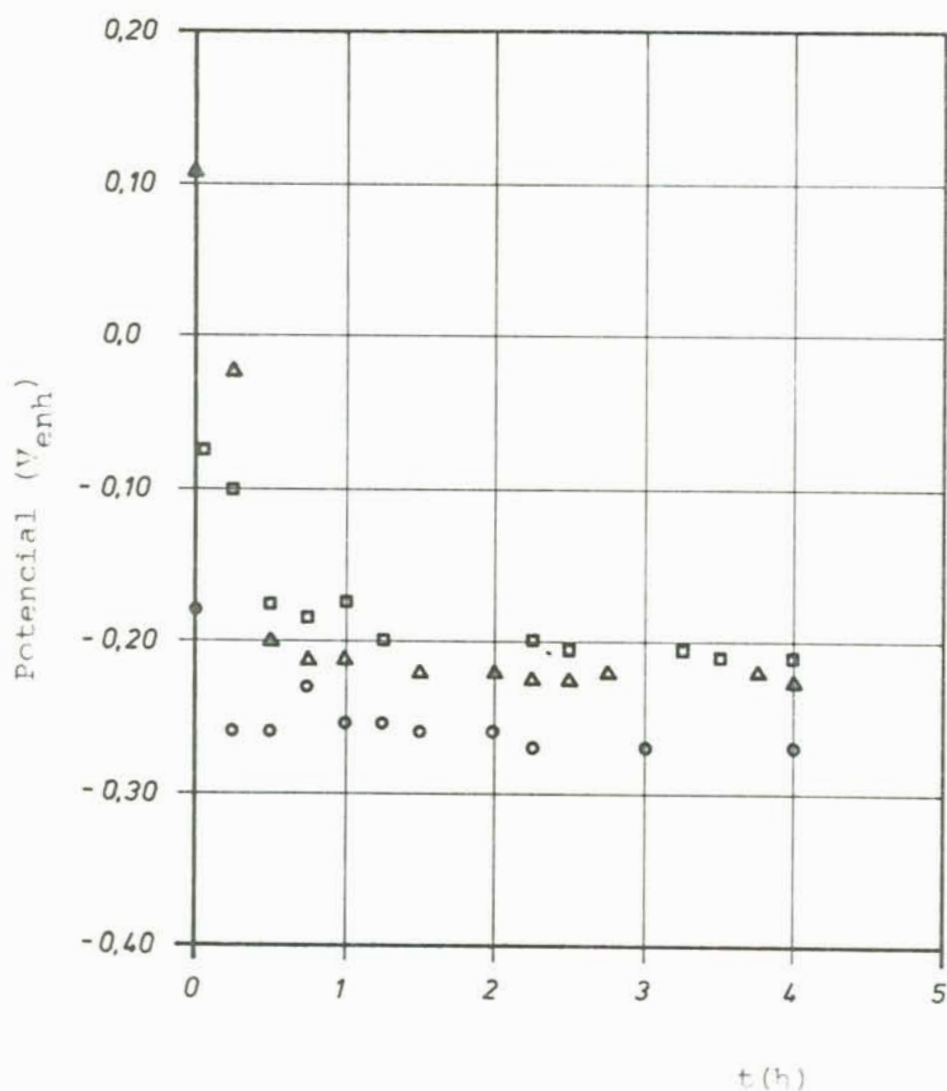


Fig. 37 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polido acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 60 p.p.m.



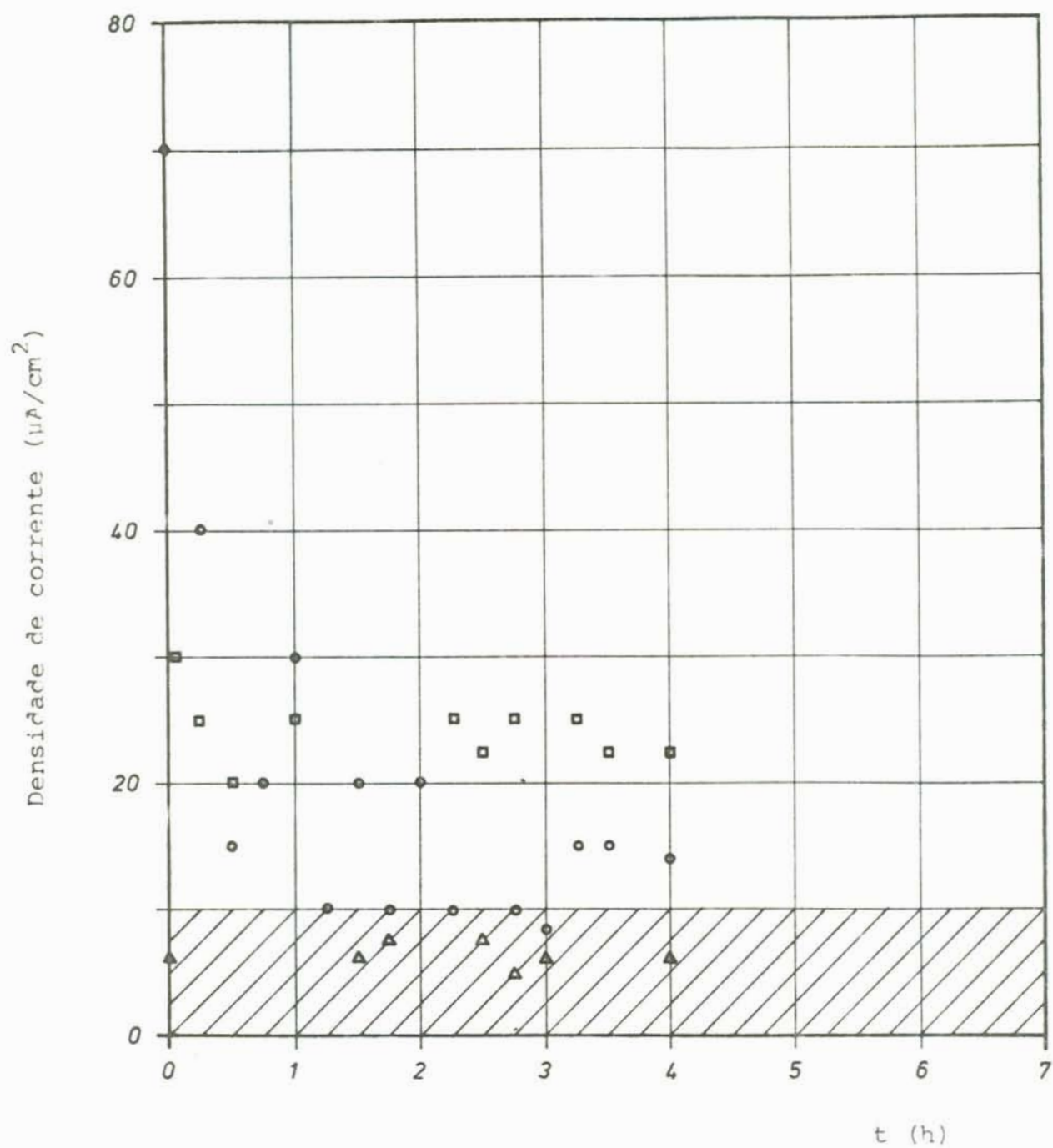


Fig. 38 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 60 p.p.m. de NaCl.

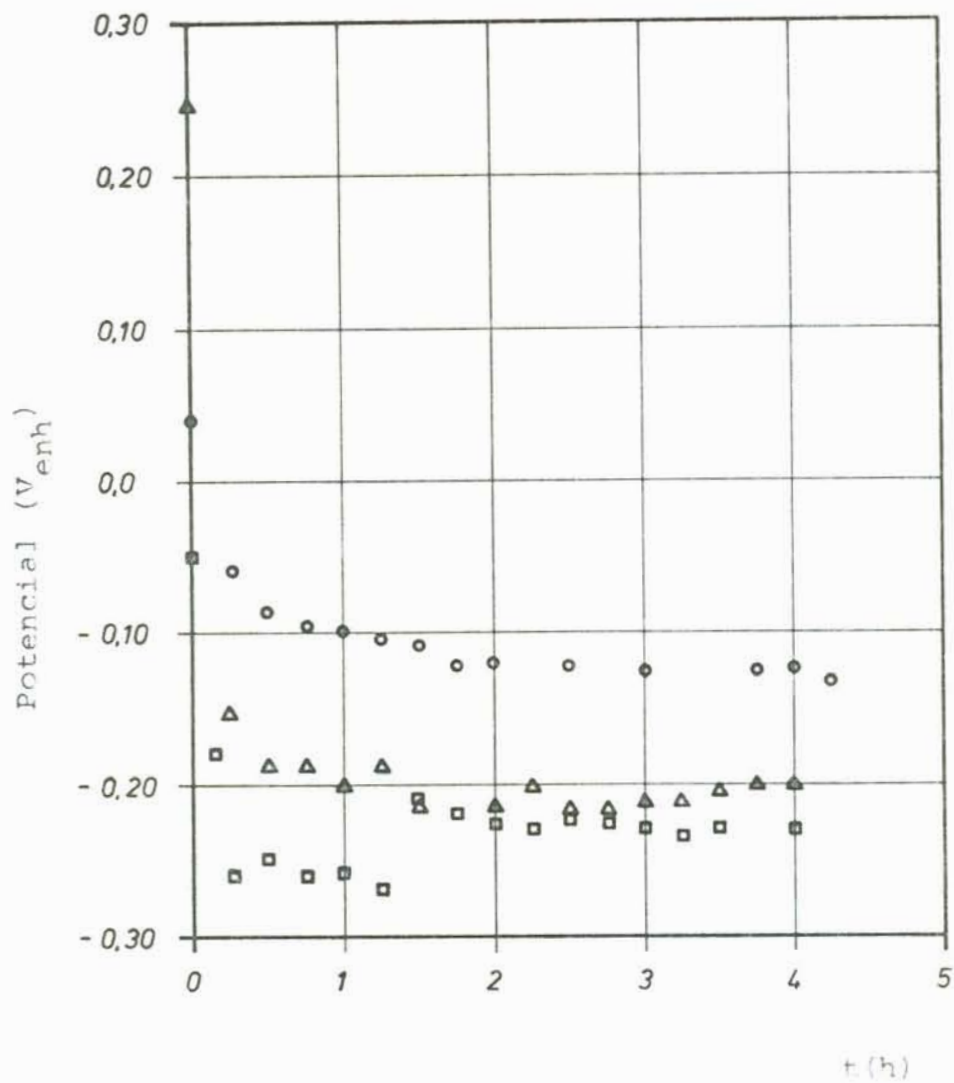


Fig. 39 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 60 p.p.m. + 1 g/l de silicato de sódio neutro.

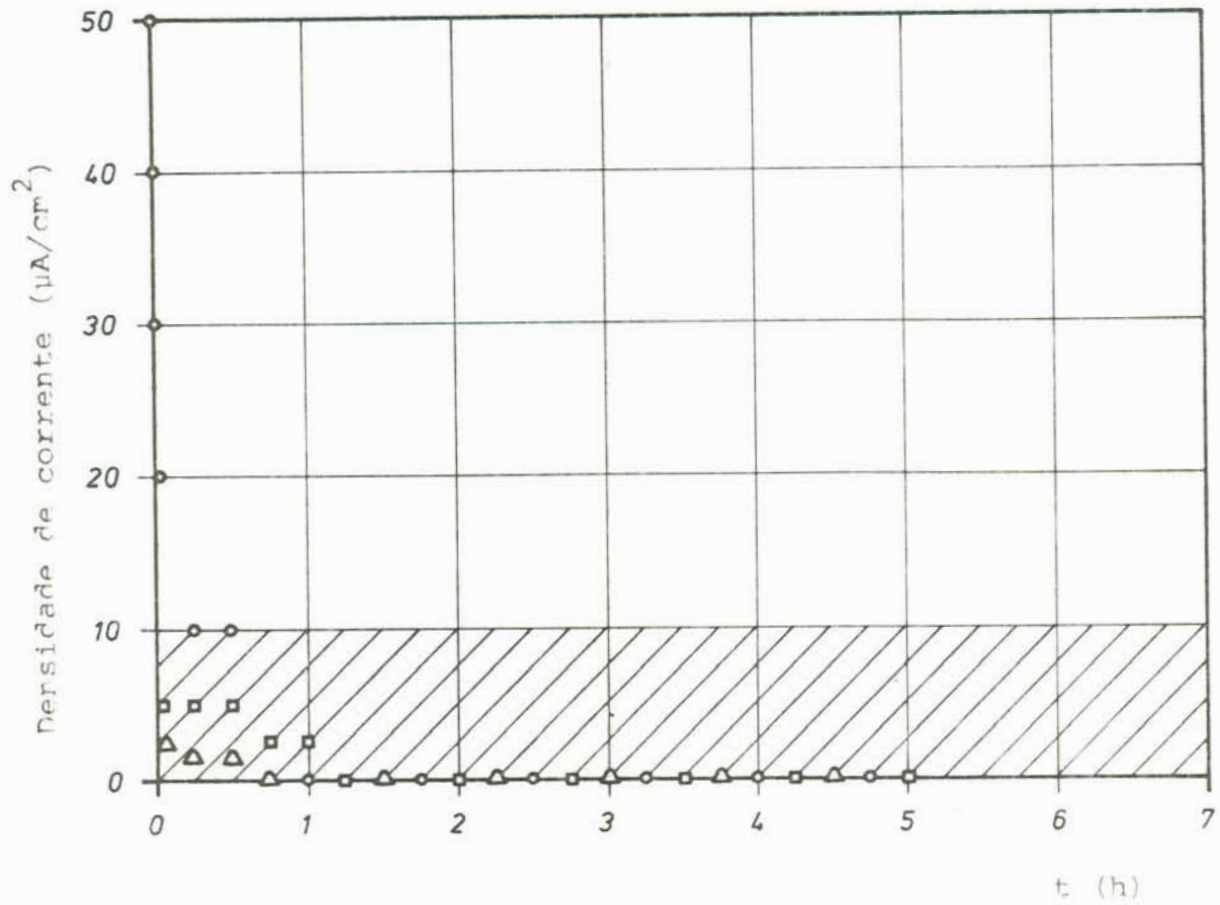


Fig. 40 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 60 p.p.m. + 1 g/l de silicato de sódio neutro.

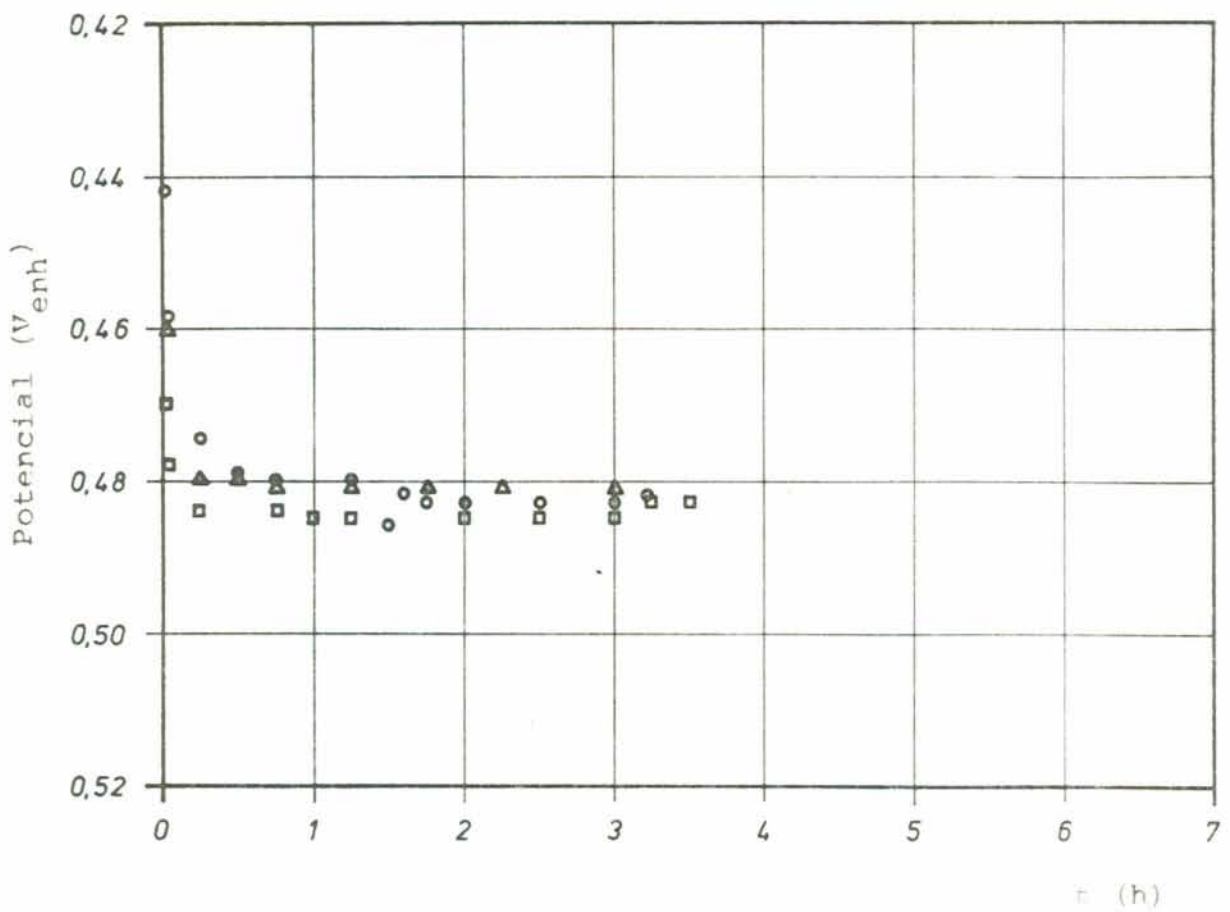


Fig. 41 - Curvas de potencial x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro.

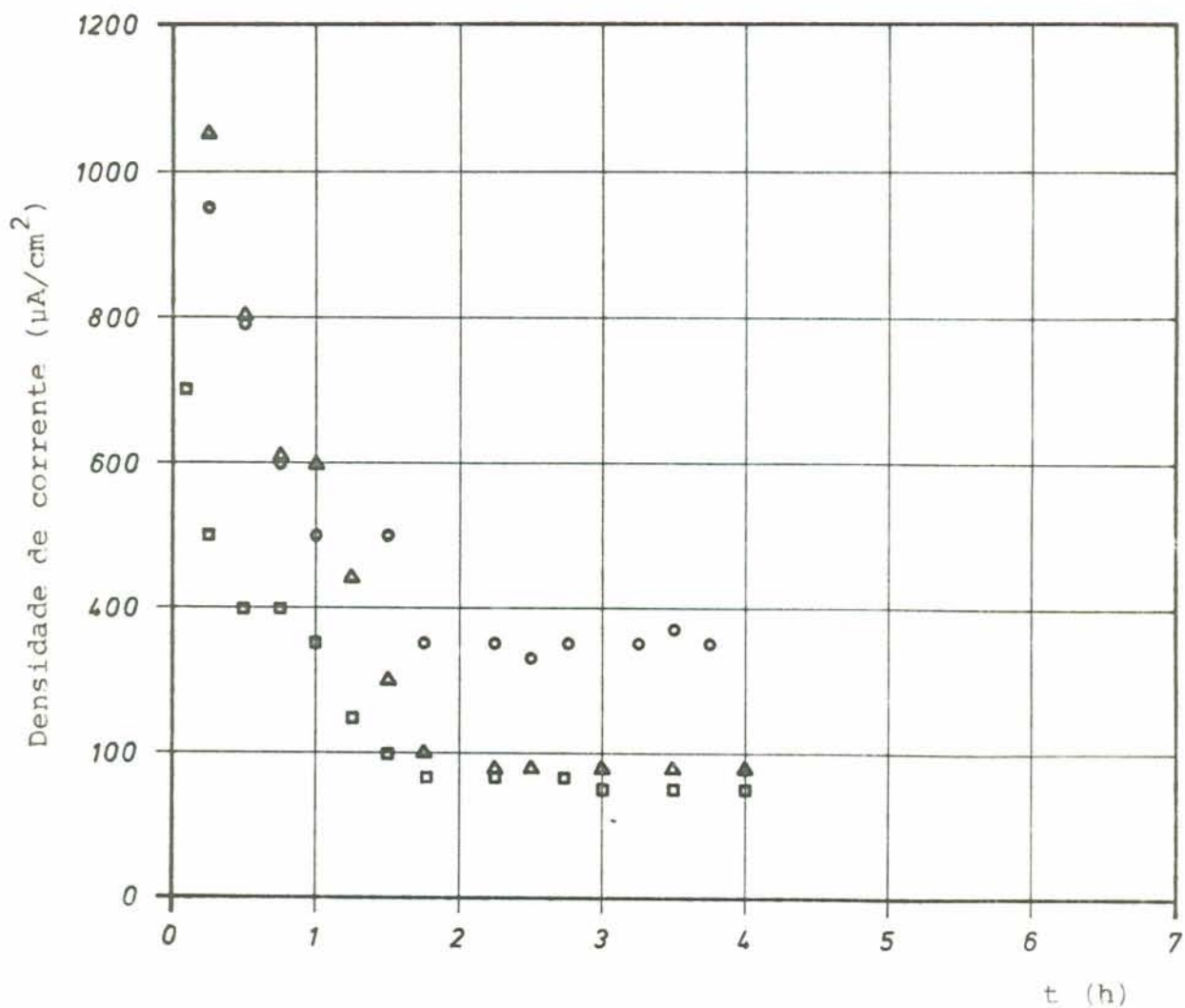


Fig. 42 - Curvas de densidade de corrente x tempo obtidas com corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro.



Fig. 43 - Curvas de potencial x tempo para corpos de prova de alumínio polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl.

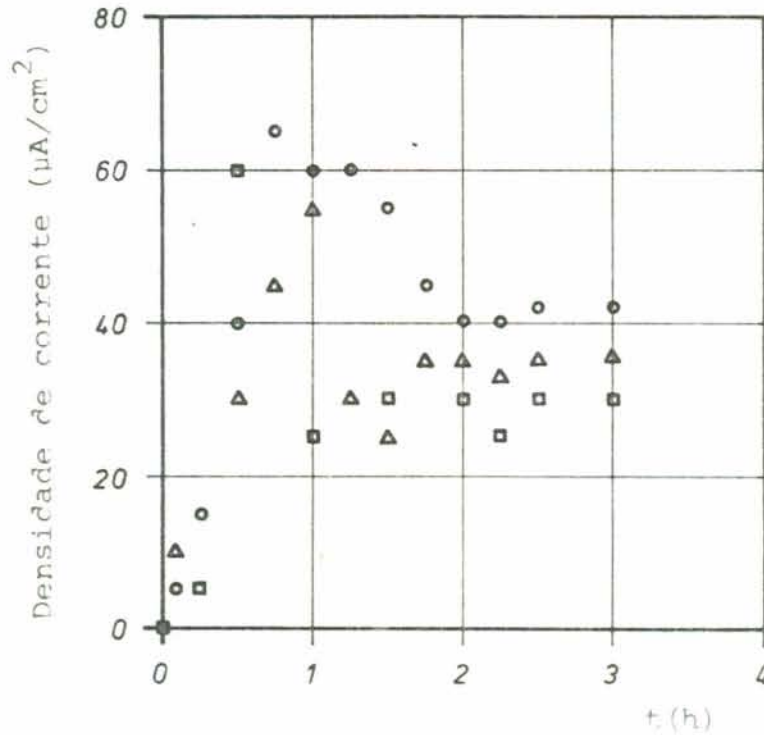


Fig. 44 - Densidade de corrente x tempo para corpos de prova polidos acoplados a um cátodo de platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl.

### 3.5 - Observações metalográficas

As observações metalográficas dos corpos de prova de alumínio anodizado e polido, foram realizadas utilizando-se microscópio eletrônico, na maioria dos casos.

Observações da superfície dos corpos de prova, tanto polidos como anodizados, revelaram ser difícil a eliminação da corrosão por frestas durante os ensaios realizados (figura 45). A linha sobre a figura, representa o limite entre a cobertura e a parte exposta.



Fig. 45 - Corrosão por frestas em corpos de prova de alumínio anodizado unido ao contra eletrodo de platina em solução de NaCl 3% + 5 g/l de silicato de sódio neutro. 200 X.

Alumínio polido acoplado a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio, não evidenciou presença de pites sobre a superfície observada. Na figura 46, verifica-se a presença de pites em forma cristalográfica nos corpos de prova polidos, acoplados a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de cloreto de sódio.

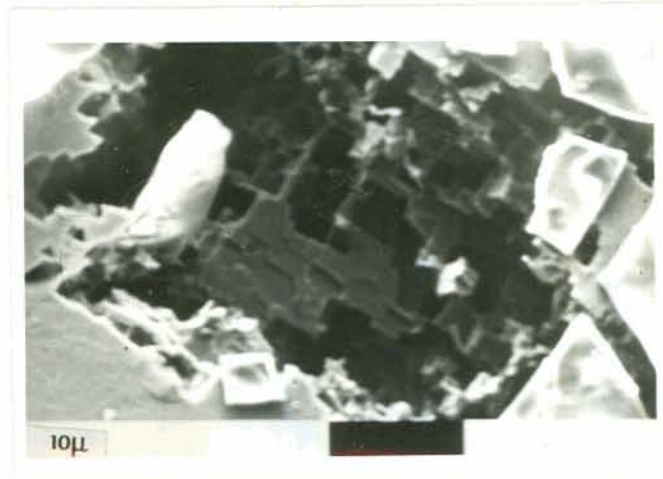


Fig. 46 - Ataque em forma de pites cristalográficos em corpos de prova de alumínio polidos, a coplados a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl. 2000 X.

Corpos de prova anodizados, unidos a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 60 p.p.m. de cloreto de sódio, não mostraram presença de pites na superfície, enquanto que em solução de mesma concentração de silicato, porém com 1060 p.p.m. de cloreto (figura 47), pode-se observar que a corrosão propaga-se através da camada anodizada alcançando o metal.

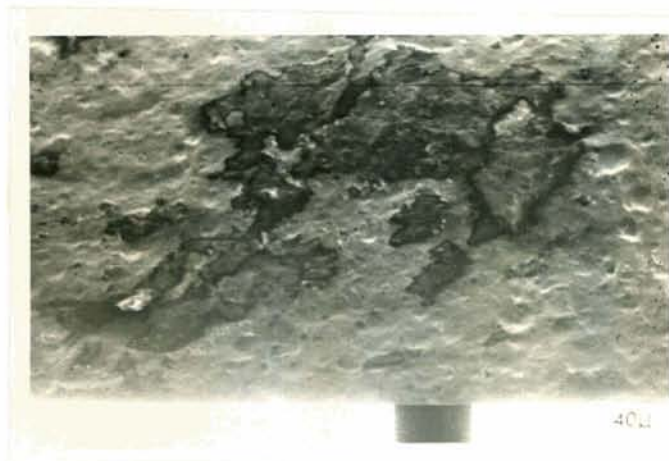


Fig. 47 - Ataque à superfície anodizada do alumínio unido a platina em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro + 1060 p.p.m. de NaCl. 500 X.



### 3.6 - Análise dos flocos brancos formados sobre os pites no a alumínio

Os flocos brancos formados sobre os pites em corpos de prova de alumínio em soluções contendo cloreto de sódio + silicato de sódio neutro, e somente silicato de sódio neutro, foram cuidadosamente retirados e submetidos à difração de raios X e espectroscopia de absorção infravermelha.

Os resultados do espectro infravermelho (figura 48), realizados em pastilha de KBr, mostram uma região em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  que, segundo Daufin e outros<sup>9</sup>, corresponderia, respectivamente, à existência de uma banda de silicato e de uma banda de valência  $V_{OH}$ .

O espectro infravermelho dos mesmos flocos realizados em uma pasta de Nujol (figura 49), mostrou-se semelhante ao anterior. Os picos diferentes que aparecem no espectro em Nujol entre  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378\text{ cm}^{-1}$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ , são característicos do Nujol<sup>27</sup>.

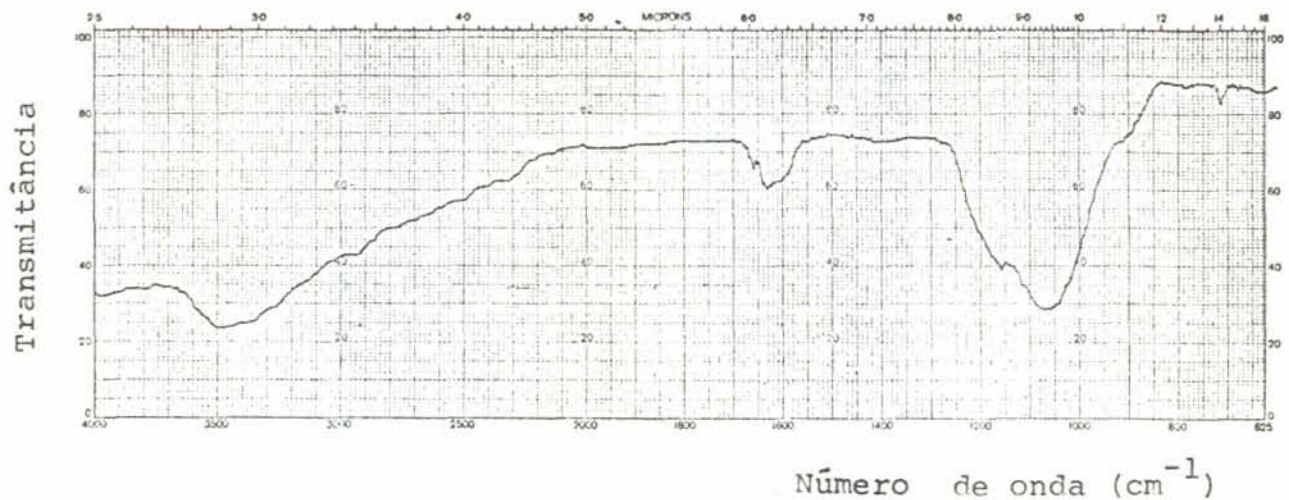


Fig. 48 - Espectro infravermelho de pastilha de flocos brancos e brometo de potássio.

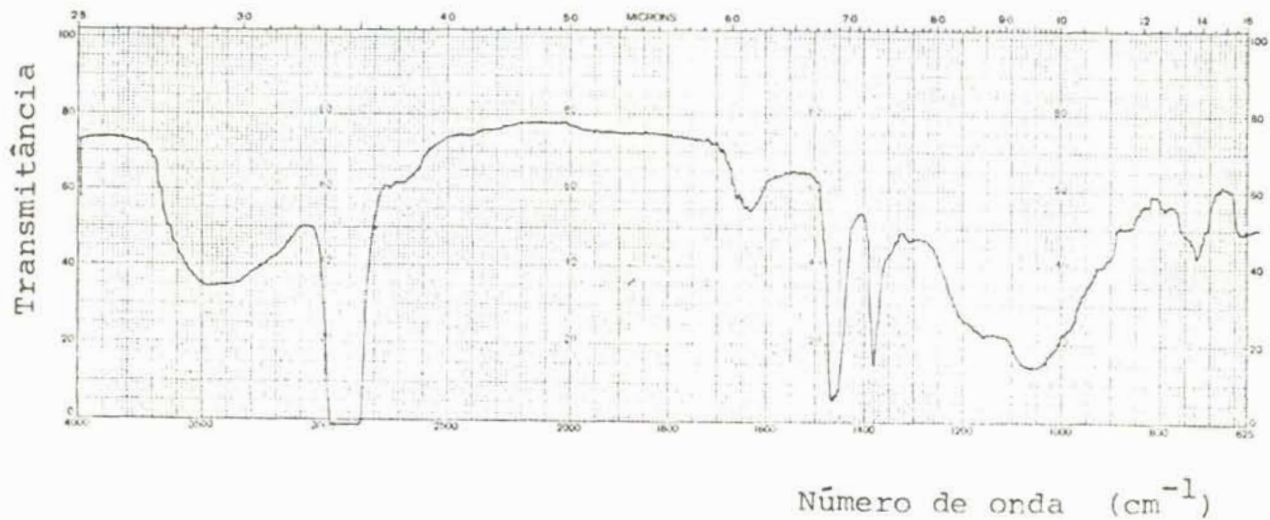


Fig. 49 - Espectro infravermelho da pasta de Nujol e flocos brancos.

Com o objetivo de verificar-se a estrutura cristalina dos flocos brancos, estes foram submetidos a raio X, utilizando-se radiação  $K\alpha Co$ . O resultado do difratograma mostrou terem os flocos brancos estrutura amorfa.

### 3.7 - Curvas de decaimento do potencial em função do tempo

Medidas de capacitância da dupla camada, a partir das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, foram obtidas com o objetivo de inferir a possível formação de uma película sobre a superfície dos corpos de prova de alumínio polido, quando em solução contendo silicato de sódio neutro.

Os valores de capacitância encontrados estão representados na tabela 5.

TABELA 5  
 MEDIDAS DA CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO			Tempo de permanência dos corpos de prova em solução, antes da realização das medidas de capacitância.	Medidas de Capacitância, C. (em $\mu\text{F}$ )
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} : 3,3\text{SiO}_2$	NaCl		
-	1 g/l	-	1 h	5,0
1/10M	-	-	1 h	7,5
-	5 g/l	-	20 dias	1,5
-	5 g/l	60ppm	20 dias	3,5
-	1 g/l	-	86 dias	0,7

## 4 - DISCUSSÃO E RESULTADOS

### 4.1 - Discussão

#### 4.1.1 - Curvas de polarização

A análise dos resultados obtidos pelo traçado de curvas de polarização mostra que, para uma mesma concentração de silicato, o potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar, indicando a presença de corrosão localizada, torna-se maior quando diminui a concentração em cloreto, demonstrando, com isto, que o processo de iniciação de pites é facilitado com o aumento em concentração de cloreto.

Para uma concentração constante de 60 p.p.m. de NaCl, que corresponderia a um teor bastante elevado para águas naturais, mostra-se que os valores de potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar significativamente, torna-se maior na sequência das curvas 1, 2 e 3 da figura 18. Conclui-se que, para esta concentração de 60 p.p.m., adições crescentes de silicato elevam o potencial em que o processo de pites tem início, o que demonstra pelo menos uma tendência à inibição.

Na concentração de 1060 p.p.m. de NaCl, o valor de potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar para a concentração de 1 g/l, é praticamente o mesmo que para a curva sem adição de silicato, demonstrando que foi alcançado ou mesmo ultrapassado o limite máximo de cloreto para que a concentração de 1 g/l de silicato continue exercendo seu efeito inibidor. A concentração de 5 g/l de silicato consegue, po rém, que o potencial de iniciação de pites seja superior ao das curvas 1 e 2 (Figura 20).

A comparação das curvas potenciostáticas anódicas, realizadas em solução de 60 p.p.m. e 1060 p.p.m. de NaCl e des

tas adicionadas de silicato de sódio neutro (figuras 18, 19 e 20), mostram que a presença deste provoca uma diminuição da densidade de corrente na região passiva do alumínio.

A modificação do potencial em que se inicia o pite, obtida pela adição de 5 g/l de silicato à solução de 1060 p.p.m. de NaCl, independe da presença de oxigênio, como se vê na figura 19, onde o comportamento do alumínio em meio desarejado é mostrado pela curva (1), que comparado ao da curva (2) mostra-se bastante semelhante. O potencial de iniciação de pites em meio desarejado apresenta-se levemente superior ao do meio arejado, o que poderia ser devido ao fato da retirada de oxigênio dificultar a corrosão por frestas quase sempre presentes. Shreir afirma que inibidores do tipo polifosfatos e silicatos necessitam de oxigênio para exercer ação inibidora, mas, segundo o mecanismo proposto por Lehrman e Shuldner, a presença de oxigênio não é uma exigência.

O traçado de curvas de polarização ainda que seja um método discutível para a determinação do potencial de pite, pelo fato da velocidade de variação do potencial ser relativamente alta, dá em todo o caso uma idéia sobre a facilidade maior ou menor de nucleação e propagação da corrosão localizada. Conclui-se, pois, das curvas anteriormente citadas, que mesmo na ausência de oxigênio, o silicato possui um certo efeito inibidor da corrosão por pites.

A análise dos resultados obtidos para alumínio anodizado (figura 23), quando comparados aos resultados com alumínio polido, mostram que a anodização melhora a resistência à corrosão do alumínio. Para quantidades pequenas de cloreto, as curvas mostram o comportamento passivo do alumínio até potenciais muito elevados. Concentrações mais altas de cloreto (1060 p.p.m.) provocam iniciação de pites em valores de potenciais não muito reprodutivos, que poderiam depender da existência de falhas na superfície anodizada. Foi observado que em amostras anodizadas há uma grande tendência para nucleação de pites em zonas onde a película apresentava-se danificada.

Das curvas potenciostáticas com raspado, efetuadas nas soluções com 60 p.p.m. de cloreto de sódio e desta adicio

nada de 5 g/l de silicato de sódio neutro, não se observou uma diferença marcada no comportamento do metal. Não foi possível, também, determinar com mais precisão o potencial de pite, já que os valores de corrente após o raspado foram aumentando gradativamente, à medida que se aplicava potenciais mais elevados sem uma transição brusca para dado potencial.

As curvas sem raspado, para estas duas soluções, mostraram diferença muito mais marcante, o que parece indicar que a presença de silicato na solução tende a inibir a iniciação de pites; porém, logo que se raspa a superfície, sua ação não é suficientemente eficaz para impedir a nucleação dos mesmos instantaneamente. Embora as correntes atingidas fossem relativamente pequenas, pode-se observar pites nos riscos provocados pelo estilete.

Da figura 22, se observou que mesmo depois de três horas a  $-240 \text{ mV}_{\text{enh}}$  não houve variação apreciável na densidade de corrente dos corpos de prova expostos às soluções de 60 p.p.m. de cloreto de sódio acrescida de 1 e 5 g/l de silicato, demonstrando diferente tendência à nucleação de pites do metal, quando comparado ao seu comportamento na presença exclusivamente de 60 p.p.m. de cloreto de sódio, em que a corrente cresce lentamente com o tempo.

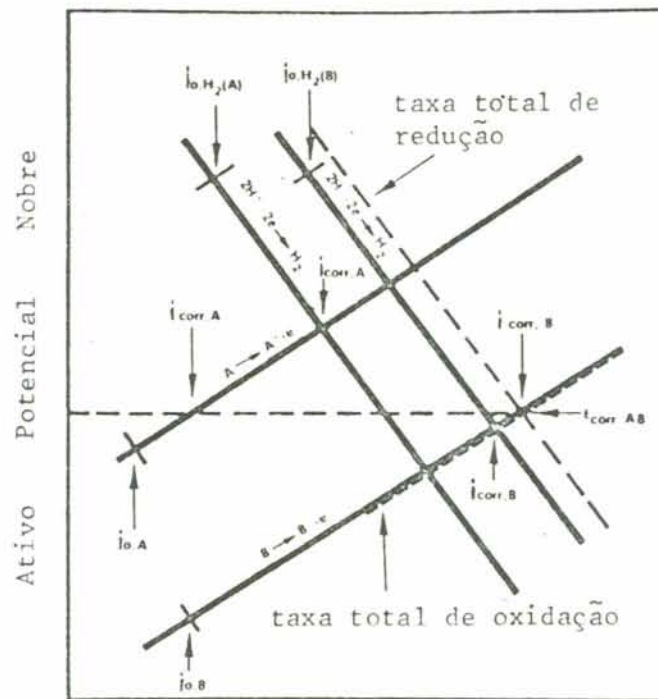
A influência positiva do tempo de permanência do alumínio em solução, somente foi verificada na curva (3) - figura 22, onde provavelmente se formou uma película mais compacta, que, uma vez rompida, reforma-se com a máxima rapidez. Uma outra explicação possível, é que o risco produzido pelo estilete não foi suficientemente forte para expor o material aos íons agressivos cloreto, ao contrário do que ocorria nas curvas traçadas com raspado, quando o repetido riscar danificava a superfície de modo eficaz.

#### 4.1.2 - Par galvânico

Dois metais diferentes, com igual área, acoplados eletricamente num mesmo eletrólito, polarizam-se; assim cada um modificará sua velocidade de corrosão. Na figura 50, estão representados os potenciais de corrosão e parâmetros de polariza

ção para dois metais A e B isolados. O metal A é mais nobre do que o metal B, cujo potencial de equilíbrio é mais negativo. Isoladamente, a velocidade de corrosão de A e B é dada, respectivamente, por  $i_{\text{corr A}}$  e  $i_{\text{corr B}}$ . Ao unir-se A e B, o potencial misto resultante será  $E_{\text{corr}}$ , que corresponde ao potencial onde a velocidade de oxidação total é igual à velocidade de redução total.

Entre a platina e o alumínio colocou-se uma resistência de  $10 \Omega$ , sobre a qual se mediu a d.d.p.; daí se obteve a corrente que fluía. Entretanto, para a medida de corrente teria sido preferível utilizar-se um amperímetro de resistência zero<sup>24, 4</sup>, a fim de representar-se da melhor maneira possível o caso prático de um par galvânico, em que a resistência entre os membros do par seja mínima.



Logaritmo da densidade de corrente

Fig. 50 - Comportamento do potencial misto de dois metais diferentes A e B acoplados, segundo Baboian<sup>4</sup>, e adaptado para este estudo.

Nos ensaios em que se uniu os corpos de prova de alumínio a um eletrodo auxiliar, escolheu-se para tal função um fio de platina com área superior à anódica.

Das observações experimentais com par galvânico, verificou-se que 1 g/l de silicato de sódio neutro inibe totalmente a corrosão do alumínio anodizado e polido, em meio contendo 60 p.p.m. de NaCl, conforme os resultados de densidade de corrente x tempo (figuras 26, 36, 38 e 40), e também das observações ao microscópio dos corpos de prova ensaiados, nos quais não se observou vestígios de ataque depois de três horas, ao contrário do que ocorre na ausência de silicato.

Concentrações de 5 g/l de silicato de sódio neutro, em soluções contendo 60 p.p.m. de cloreto, mostraram somente um efeito retardador da corrosão, conforme pode-se observar nos gráficos de densidade de corrente em função do tempo, na presença e ausência de silicato (figuras 30 e 32). A diminuição do número de pites e do seu tamanho, em solução contendo silicato, confirma o efeito retardador deste.

Silicato de sódio alcalino mostrou-se ser muito insolúvel, advindo disto o fato de ter sido utilizado numa concentração de 10 p.p.m., que foi totalmente ineficiente no combate à corrosão do alumínio anodizado. Ao comparar-se os valores de densidade de corrente em função do tempo, na presença de silicato de sódio alcalino, não se observou nenhuma influência deste sobre os valores encontrados.

A presença de cobre na solução de NaCl 3% não modificou o potencial misto do par galvânico Al-Pt (figuras 31 e 33), porém a densidade de corrente quase triplicou (figuras 32 e 34), mostrando com isto que a presença de íons cobre em solução acelera o processo de corrosão, provavelmente pela deposição de cobre na superfície formando pequenos sítios que atuam como cátodos<sup>41, 49</sup>, os quais, por alcalinizar a região próxima, promovem o aparecimento de um tipo diferente de corrosão por pites, já que o alumínio se dissolveria nesta região por dissolução alcalina.



#### 4.1.3 - Potenciais de pite

Os valores de potencial de pite determinados pelo método galvanostático em alumínio polido e anodizado, estão dentro de um intervalo de  $-0,470$  a  $-0,500$  V<sub>enh</sub> para uma concentração de 3% em NaCl, não se mostrando nenhuma influência da presença de silicato de sódio alcalino ou cobre sobre os valores encontrados. Potenciais de pite determinados em solução de 60 p.p.m. de cloreto de sódio em alumínio anodizado e polido, não mostraram modificações nos valores quando se adicionou 1 g/l de silicato de sódio neutro.

Os valores de potencial de pite determinados pelo método galvanostático em alumínio polido, foram confirmados aproximadamente pelo método do "raspado". Neste último método, conforme foi visto, não houve um incremento importante de corrente ao raspar-se o metal submetido a um potencial que deveria corresponder ao potencial de pite. Em experimentos mais longos, observou-se aumentos da corrente para tal valor do potencial.

Os potenciais de pite em alumínio anodizado e polido em soluções contendo somente cloreto, tornam-se mais nobres com a diminuição da concentração de cloreto, o que é confirmado por outros autores. De Micheli e Galvele<sup>13</sup>, possuem dados de  $E_p$  para Al 99,99% com soluções de cloreto variando de 0,01M até 5M. No presente trabalho, os dados de  $E_p$  em soluções de 8 p.p.m. de cloreto de sódio (teor residual da água), 60 p.p.m. e 1060 p.p.m., adicionados ou não, de silicato de sódio, se representam na figura 51, sobrepostos aos valores de De Micheli. Como se observa, há tendência a seguir subindo o valor de  $E_p$  com a diminuição da concentração; porém, a lei de variação não é a mesma apresentada por De Micheli e Galvele: há um aumento mais pronunciado de  $E_p$  do que o esperado pela relação linear entre  $E_p$  e logaritmo da atividade citada por esses autores.

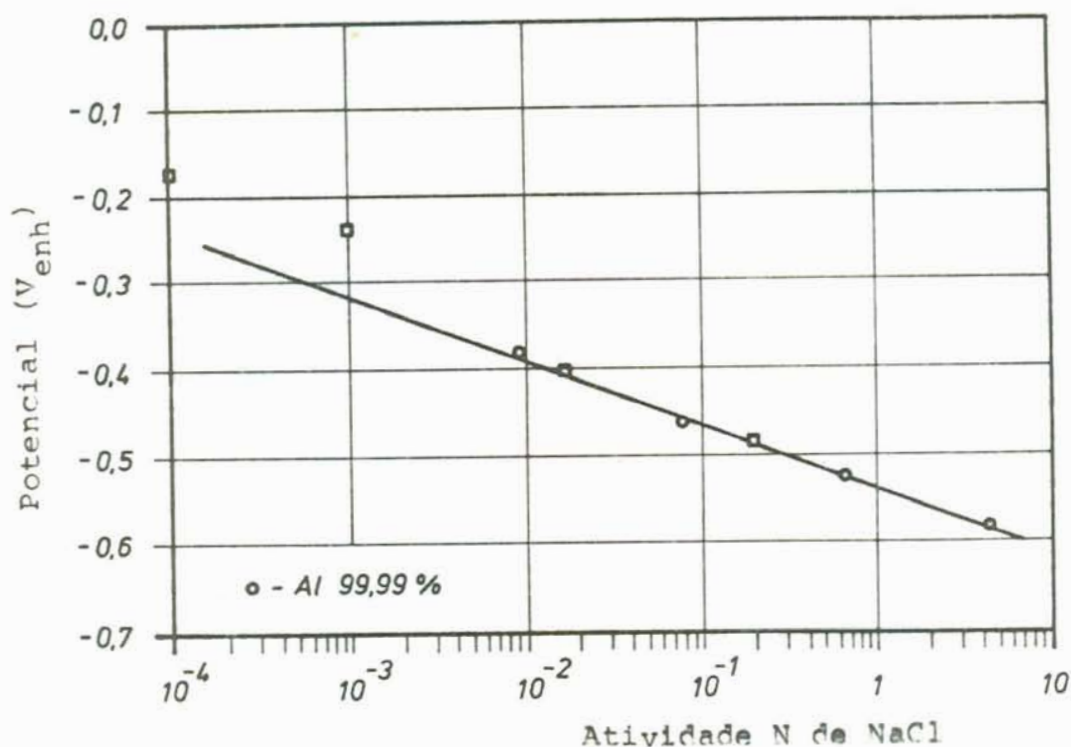
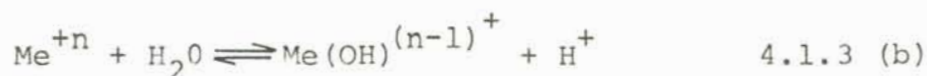


Fig. 51 - Valores médios de potenciais de pites de alumínio e suas ligas em solução de cloreto de sódio, segundo De Micheli; sobrepostos estão os valores encontrados em 1060 p.p.m., 60 p.p.m. e 8 p.p.m. de cloreto de sódio.

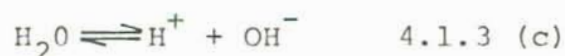
Galvele<sup>12</sup>, procurando analisar o efeito de sais de ácidos fracos sobre a concentração de hidrogênio dentro dos pites em alumínio, concluiu que ânions de ácidos fracos, devido às suas propriedades tamponantes, devem modificar o perfil de concentração do hidrogênio. Nestas circunstâncias, o seguinte equilíbrio tomaria lugar dentro do pite.



onde LH é o ácido fraco e L<sup>-</sup> é o ânion do ácido fraco. A constante de equilíbrio será K<sub>a</sub>. A outra reação de equilíbrio será:

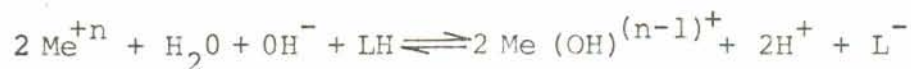


com constante de equilíbrio K<sub>1</sub> e



com constante de equilíbrio K<sub>w</sub>.

A reação total será:



4.1.3 (d)

A partir das equações anteriores e das condições de contorno, Galvele obteve  $[\text{H}^+]$  em função de  $x.i$  (figura 52).

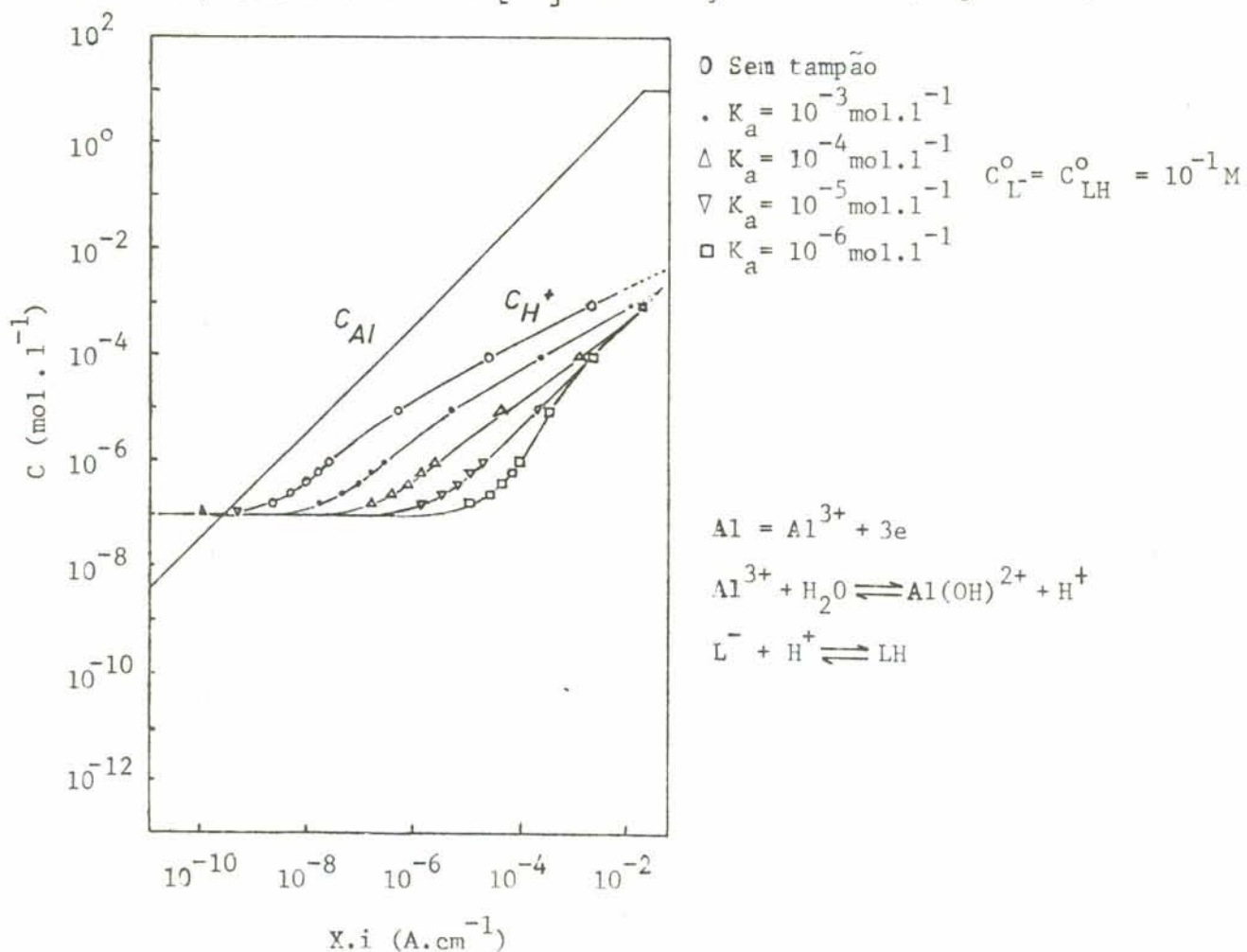


Fig. 52 - Efeito do  $K_a$  do tampão na concentração  $\text{H}^+$  como uma função do produto da profundidade  $x$  e a densidade de corrente  $i$ , em um modelo de pite unidirecional, segundo Galvele<sup>12</sup>.

Da figura 52, conclui-se que sais com mais baixo  $K_a$  deveriam ser os mais efetivos inibidores de pite.

De acordo com Galvele, silicatos e boratos, por apresentarem valores de  $pK_a$  da ordem de 11,81 e 9,23, devem possuir maior efeito inibidor da corrosão por pites.

Cálculos de capacidade de tamponamento de silicato de sódio, são obtidos através da equação a seguir<sup>8</sup>:

$$\beta = 2,303 \left\{ \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{[C] \cdot K_a \cdot [H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right\} \quad 4.1.3 \quad (e)$$

O pH das soluções 1 g/l e 5 g/l de silicato de sódio foi de 9,3 e 10,4 respectivamente, enquanto que o valor de pH da solução contendo 10 p.p.m. de silicato de sódio alcalino foi de 9,0.

$[C]$  = concentração de silicato

As concentrações utilizadas foram  $[C_1]$ ,  $[C_2]$ , e  $[C_3]$ , respectivamente, de silicato de sódio alcalino 10 p.p.m., silicato de sódio neutro 1 g/l e 5 g/l. O que corresponde a:

$$[C_1] = 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[C_2] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[C_3] = 7,1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Os valores da capacidade de tamponamento encontrados foram:

$$\beta = 2,3 \times 10^{-5}$$

$$\beta = 4,6 \times 10^{-5}$$

$$\beta = 1,9 \times 10^{-3}$$

Os valores de  $2,3 \times 10^{-5}$  e  $4,6 \times 10^{-5}$  encontrados para a capacidade de tamponamento, são valores bastante baixos segundo Buttler<sup>8</sup>. O valor de  $1,9 \times 10^{-3}$  encontrado para concentração de 5 g/l de silicato de sódio neutro, permite prever uma certa eficiência inibidora deste, que é confirmada pelos valores de potenciais de pite encontrados.

O silicato, não possuindo uma capacidade tamponante razoável nas concentrações até 1 g/l, não conseguirá manter o pH elevado quando há uma adição ou formação importante de  $H^+$ , o que, de acordo com a teoria da acidificação, aconteceria sempre durante o processo de iniciação dos

pites e dependeria do potencial. Logo, não seria de esperar que o silicato influísse muito no valor do potencial de pite obtido depois de ensaios galvanostáticos com tempo longo, e mesmo em ensaios onde se rompe a película passiva.

Efetivamente só se encontrou modificação apreciável no valor de  $E_p$  determinado por método galvanostático quando se compara água destilada (8 p.p.m. de NaCl residual) com a solução de 5 g/l de silicato de sódio (com a mesma quantidade de cloreto residual). Neste caso, há um aumento de  $E_p$ , que passa de  $-0,180 V_{enh}$  para  $-0,010 V_{enh}$ , estando de acordo com o valor de capacidade de tamponamento encontrado.

#### 4.1.4 - Curvas de decaimento do potencial em função do tempo

Os valores de capacitância, determinados a partir das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, foram obtidos através da tangente às curvas, conforme figura 53.

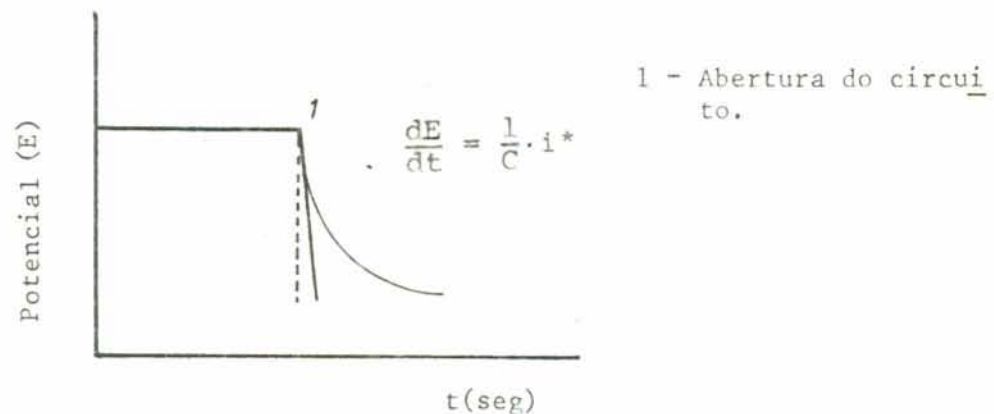


Fig. 53 - Dependência do potencial  $E$ , em função do tempo " $t$ ", após o circuito ser aberto.

Nas medidas de capacitância, o circuito equivalente do eletrodo pode ser imaginado considerando-se um capacitor associado em paralelo a uma resistência não ôhmica, que engloba a resistência do óxido, resistência de um possível filme adicional e uma resistência que representa as reações eletroquímicas, através da qual o capacitor se descarregaria no momento em que o circuito é aberto.

O capacitor representa a capacitância da película de óxido do metal associada em série à capacitância de um possível filme que se formasse sobre este óxido (figura 54).

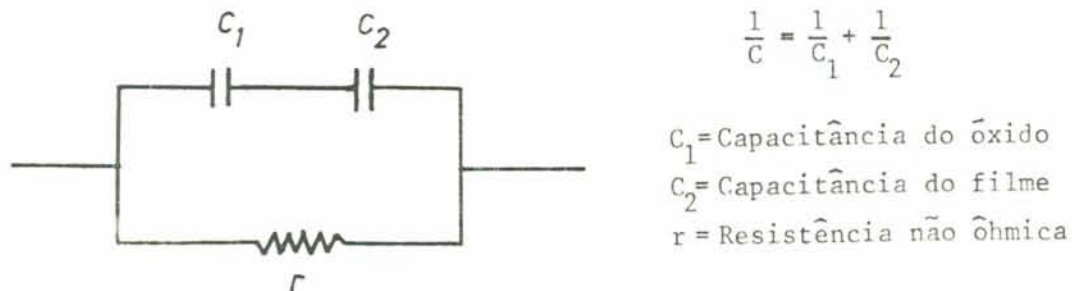


Fig. 54 - Circuito equivalente do eletrodo recoberto por uma película.

A expressão que permite determinar o valor da capacitância, é dada por<sup>47</sup>:

$dE/dt = 1/C \cdot i_*$ , onde  $dE/dt$  é o valor da tangente à curva, no tempo  $t = 0$  em que o circuito é aberto, " $i_*$ " é a densidade de corrente aplicada e " $C$ " a capacitância suposta constante.

A capacitância medida para alumínio polido em solução de sulfato de sódio, onde este não apresenta pites, pelo menos até um potencial de  $3V$ <sup>14</sup>, quando comparada à medida em solução de silicato de sódio neutro, nas mesmas condições de tempo de imersão, apresenta um valor maior do que nesta última solução. Se nos dois eletrólitos se formasse apenas uma camada de óxido de alumínio tipo barreira, o óxido formado em silicato deveria ser mais espesso do que o formado em sulfato.

Os valores de capacitância em função do tempo, encontrados por Pryor<sup>30</sup> após 116 horas de imersão do alumínio em solução  $0,5 M$  de  $NaCl$  a  $25^\circ C$ , foi em torno de  $4\mu F/cm^2$ . Caso o metal fosse colocado em um eletrólito sob condições de potencial que possibilitasse somente a formação da camada barreira, o valor de espessura correspondente ao valor de capacitância acima estaria em torno de  $30 \text{ \AA}$ , tomando para cálculo a expressão:

$$d = \frac{K \cdot \epsilon \cdot A}{C} \quad 4.1.4 \text{ (a)}$$

Sendo o valor  $\epsilon$  o comumente citado na literatura para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8 a 10)<sup>40</sup>. Já o valor de espessura da camada barreira, calculado através da mesma expressão 4.4 (a), em solução 1 g/l de silicato de sódio neutro, após 86 dias, seria em torno de 140 Å<sup>0</sup>, valor este somente possível de obter pela aplicação de um potencial externo, pois a espessura limite de camada barreira em diferentes eletrólitos está entre 10 e 15 Å<sup>0</sup>/V<sup>53</sup>. Portanto, torna-se improvável alcançar a espessura acima pela simples colocação do metal ao potencial de corrosão.

Conclui-se, pois, que o valor de capacitância medido em silicato deve-se provavelmente à existência de uma película formada sobre a superfície de óxido natural de alumínio.

#### 4.1.5 - Considerações gerais

A presença de silicato diante de diversas concentrações de cloreto não mostrou alterar o potencial de pite medido por método galvanostático ou por raspado, a não ser em concentrações muito pequenas de cloreto. A partir da observação das curvas de polarização, porém, mostra-se que o silicato possui efeito inibidor tanto acima do potencial de pite, como abaixo deste valor na zona passiva, dificultando a propagação da corrosão localizada na superfície do alumínio anodizado ou polido sem qualquer danificação a propósito. Deve-se ressaltar que não foram realizadas experiências com corpos de prova deixados durante um longo tempo em solução de silicatos, quando então, segundo Wilson,<sup>51</sup> Lehrman e Shuldener,<sup>22</sup> o filme formado desenvolveria ao máximo seu poder inibidor.

O comportamento do metal em par galvânico foi muito elucidativo, mostrando que mesmo que o par permaneça a um potencial acima de  $E_p$ , determinadas concentrações de silicato em pequenas concentrações de cloreto, reduzem praticamente a zero a corrosão ou, pelo menos, reduzem-na a valores inferiores aos observados na ausência de cloreto. Isto mostra que mesmo ocorrendo pites, o seu desenvolvimento é dificultado pelo silicato, o que parece estar associado à formação de grumos de silicato amorfo na superfície em frente aos pites.

As curvas do potencial de corrosão em função do tempo, em meio arejado, não mostraram um comportamento que permita fácil interpretação, já que houve oscilações variadas na sua tendência a incrementar o potencial. Como não houve uma ascensão contínua do potencial, não parece justificável supor-se o silicato como um inibidor anódico. Por outro lado, porém, verificou-se que a zona passiva, nas curvas anódicas, apresentava uma densidade de corrente inferior na presença de silicato, o que mostra que há uma certa inibição anódica. É provável, porém, que exista com o correr do tempo uma certa inibição catódica, devido à formação de uma película sólida de silicato que dificultará o acesso dos reagentes catódicos (oxigênio, em meio arejado), (figura 56). Como a curva catódica deve apresentar uma corrente limite (devido à difusão do oxigênio), pequenas alterações dessa corrente limite podem provocar alterações relativamente grandes do potencial de corrosão. De modo análogo, a zona passiva anódica, ao variar levemente, também poderá afetar o potencial de corrosão de modo apreciável (figuras 55 e 56).

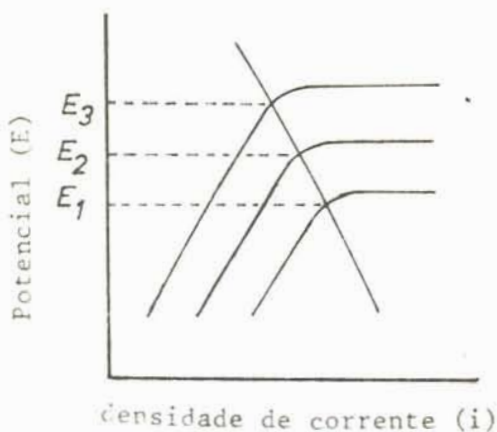


Fig. 55 - Representação esquemática das modificações no potencial de corrosão devido a alterações na zona passiva anódica.

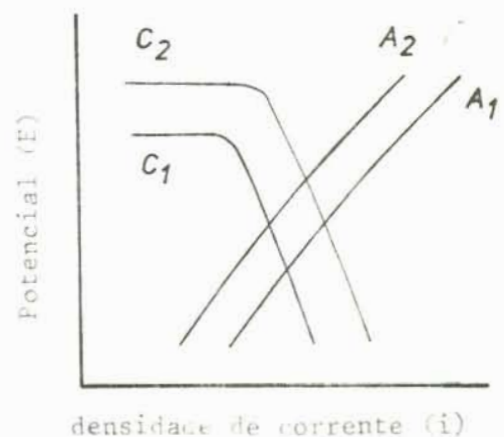


Fig. 56 - Provável representação esquemática da ação inibidora do silicato atuando como inibidor anódico e catódico.



#### 4.2 - Conclusões

- 4.2.1 - Para concentrações fixas de silicato de sódio neutro ( $\text{Na}_2\text{O} : 3,3\text{SiO}_2$ ) em soluções de diferentes concentrações de cloreto, as curvas de polarização potencioestáticas anódicas mostram que o potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar é mais nobre para soluções progressivamente mais diluídas.
- 4.2.2 - Concentrações de 1 g/l de silicato de sódio neutro inibe a corrosão por pites da liga 50 S, em meio contendo 60 p.p.m. de cloreto, desde que a superfície não seja danificada.
- 4.2.3 - Concentrações de 1 g/l de silicato de sódio neutro mostraram somente efeito retardador da corrosão por pites do alumínio, em meio contendo concentrações maiores do que 60 p.p.m. de cloreto de sódio.
- 4.2.4 - O potencial de pite da liga 50 S polida em solução 60 p.p.m. de NaCl, foi encontrado no valor de  $- 240 \text{ mV}_{\text{enh}}$ . Em soluções de aproximadamente 8 p.p.m. de NaCl (água destilada), o valor encontrado foi de  $- 180 \text{ mV}_{\text{enh}}$ .
- 4.2.5 - A presença de 1 g/l de silicato de sódio neutro, não altera o potencial de pite do alumínio, medido por método galvanostático, em solução contendo 60 p.p.m. de cloreto de sódio. A concentração de 5 g/l de silicato de sódio neutro, porém, altera o potencial de pite medido em água destilada, aumentando-o de  $- 0,180 \text{ V}_{\text{enh}}$  para  $- 0,020 \text{ V}_{\text{enh}}$ .
- 4.2.6 - Quanto maior o tempo de permanência dos corpos de prova em solução contendo silicato, maior é a espessura do filme que se forma sobre o metal.

- 4.2.7 - A ação inibidora do silicato independe da presença de oxigênio, pelo menos em tempos curtos de observação.
- 4.2.8 - Flocos brancos, retirados da superfície do alumínio em frente aos pites, mostram estrutura amorfa e contêm grupos hidroxila e silicatos.

## 5 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 5.1 - Realizar ensaios de polarização, raspado, determinação de  $E_p$  e outros, após longo tempo de permanência dos corpos de prova em solução contendo silicato.
- 5.2 - Realizar ensaios a temperaturas mais elevadas, para verificar a influência destas sobre a ação inibidora de silicatos.
- 5.3 - Testar misturas de inibidores, tais como borax + silicato, carbonato + silicato, etc, verificando se há efeito sinérgico.
- 5.4 - Estender a aplicação de silicato para inibição da corrosão de outros metais.
- 5.5 - Utilizar protótipos em circuito fechado ("loops") em laboratório, onde se adiciona o inibidor ao líquido circulante, deixando-o em funcionamento durante longo tempo antes de examinar o material.
- 5.6 - Utilizar elipsometria para verificar o espessamento da película com o tempo.

ANEXO

O circuito mostrado a seguir corresponde ao de um amplificador de alta impedância de entrada, não inversor, de ganho unitário. Este foi utilizado nas medidas de capacitância da dupla camada, a partir da queda de potencial em função do tempo.

Este dispositivo permitiu que a impedância do sinal de entrada fosse aumentada na saída, para o registrador ótico de alta velocidade.

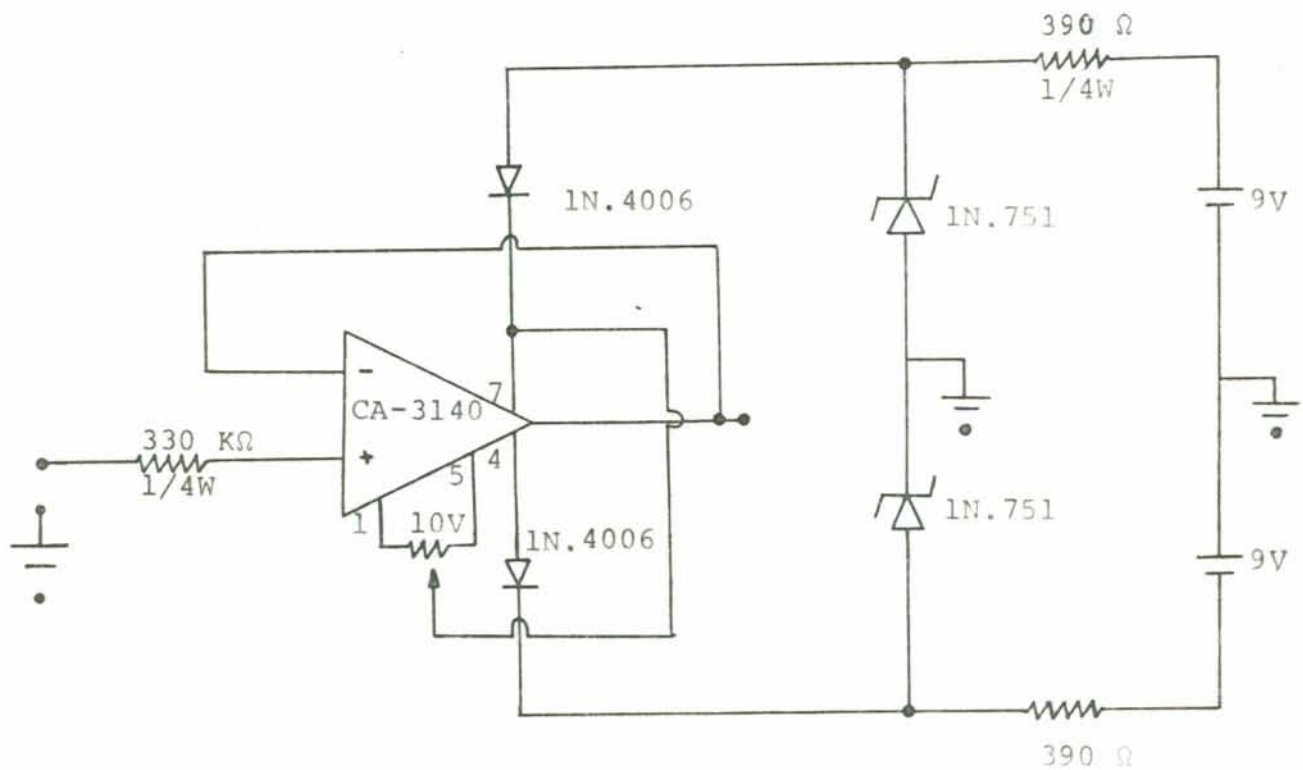


Fig. 57 - Amplificador de alta impedância de entrada, não inversor, de ganho unitário. (Ver 2.4.5).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metallography, structures and phase diagrams. In: \_\_\_\_\_. Metals handbook. 8.ed. Metals Park, Ohio, 1973. v.8, p.396-7.
2. AMSEL, G. & SAMUEL, D. The mechanism of anodic oxidation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, New York, 23: 1707-18, Dec. 1962.
3. ANTROPOV, L. Theoretical electrochemistry. Moscow, Mir, 1972, p.248-70.
4. BABOIAN, R. Predicting galvanic corrosion using electrochemical techniques. In: SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR CORROSION, Houston, Tex., Mar. 1976. Papers. Katy, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1977. p.73-8.
5. BALEZIN, S.A. On the factors determining corrosion and inhibition. In: SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 4., Ferrara, Italy, sep. 1975. v.1, p.8-36.
6. BERNARD, W.J. Ionic movement during the growth of anodic oxide films on aluminium. Journal of the Electrochemical Society, New York, 109(2): 1082-4, 1962.
7. BOOKER, C.J.L.; WOOD, J.L.; WALSH, A. Electron micrographs from trick oxide layers on aluminium. British Journal of Applied Physics, London, 8: 347-52, Sep. 1957.
8. BUTLER, J.N. Ionic equilibrium, a mathematical approach. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964. p.151.
9. DAUFIN, G.; LABBÉ, J.P.; PAGETTI, J. Influence des ions Al<sup>3+</sup> sur la corrosion d'un alliage aluminium-silicium-magnésium en solution de silicate sodique. Compte Rendus Hebdoma-

- dares des Séances de l'Academie des Sciences. Série C, Paris, 281: 491-3, 1975. (Presentée par M. George Chaudron).
10. DEMPSTER, N.S. Corrosion of aluminum alloy in glycol-water cooling systems. Corrosion, Houston, 15(8): 13-16, Aug. 1959.
  11. EVANS, U.K. The corrosion and oxidation of metals. 3.ed. London, Edward Arnold, 1967. p.133.
  12. GALVELE, J.R. Transport process and the mechanism of pitting of metals. Journal of the Electrochemical Society, New York, 123(4): 464-74, Apr. 1976.
  13. GALVELE, J.R. & DE MICHELI, S.M. de. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. Corrosion Science, Oxford, 10(11): 795-807, Nov. 1970.
  14. GALVELE, J.R. et all. Critical potentials for localized corrosion of aluminum alloys. In: INTERNATIONAL LOCALIZED CORROSION CONFERENCE, Williamsburg, Va., Dec. 1971. Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1974. p.580-99.
  15. GILROY, D. & MAYNE, J.E.D. The de-aeration of aqueous solutions. Journal of Applied Chemistry, London, 12: 382, 1962.
  16. HOAR, T.P.; MEARS, D.C.; ROTHWELL, G.P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. Corrosion Science, Oxford, 5 (4): 279-89, Apr. 1965.
  17. HOAR, T.P. & MOTT, N.F. Mechanism of porous anodic oxide film on metals. Transactions of the Faraday Society, London, 43: 429, 1947.
  18. KAESCHE, H. Untersuchungen über die gleichmässige Auflösung und den Lochfrass von Aluminiumelektroden. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge, 34: 87, 1962.
  19. KELLER, F.; HUNTER, M.S.; ROBINSON, D.L. Structural featu

- res of oxide coatings on aluminum. Journal of the Electrochemical Society, New York, 100(9): 411-9, Sep. 1953.
20. LAHODNY-SARC, O. & KASTELAN, L. On the mechanism of inhibitory action of silicate on the corrosion of iron and mild steel. In: SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 4., Ferrara, Italy, Sep. 1975. p.223-33.
  21. LAQUE, F.L. & COPSON, H.R. Corrosion resistance of metals and alloys. 2.ed. London, Chapman & Hall, 1965. p.147.
  22. LEHRMAN, L. & SHULDENER, H.L. Action of sodium silicate as a corrosion inhibitor in water piping. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 44(8): 1765-9, Aug. 1952.
  23. LICHTENBERGER, E. & HOLLO, M. Influence du traitement préliminaire sur la structure des pellicules d'oxyde anodique formées en acide oxalique-acide formique. Métaux, Saint-Germain-en-Laye, 38(449): 1-13, Jan. 1963.
  24. MANSFELD, F. Results of galvanic corrosion round robin testing. Corrosion, Houston, 33(6): 224-6, June 1977. (Technical note).
  25. MÜLLER, I.L. Efecto de los aleantes sobre el potencial de picado de aluminio. Buenos Aires, Departamento de Metalurgia da CNEA, 1974. 110 p. Tese(D.C.)- Univ.Nac. de Rosario.
  26. MURPHY, J.F. & MICHELSON, C.F. A theory for the formation of anodic oxide coatings on aluminium. In: CONFERENCE ON ANODISING ALUMINIUM, Nottingham, Sep. 1961, Proceedings. London, The Aluminium Development Association, 1962. p.83-95.
  27. NAKA NISHI, K. Infrared absorption spectroscopy; practical. 2.ed. San Francisco, Holden-Day, 1962. p.5-20.
  28. NORMAN, H. & SNAVELY, E.S. Fundamentals of inhibitors. In: NACE BASIC CORROSION SCIENCE, 1970. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1970. Cap.9,p.1-12.

29. PESSALL, N. & LIU, C. Determination of critical pitting potentials of stainless steels in aqueous chloride environments. Electrochimica Acta, New York, 16(11): 1987-2003, Nov. 1971.
30. PRYOR, M.J. The influence of the defect structure of aluminum oxide films on the pitting of aluminum in chloride solutions. In: INTERNATIONAL LOCALIZED CORROSION CONFERENCE, Williamsburg, Va., Dec. 1971. Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1974. Part 1, p.2-8.
31. PUTILOVA, I.N.; BALEZIN, S.A.; BARANNIK, V.P. Metallic corrosion inhibitors. New York, Pergamon Press, 1960. p.2-14, 149.
32. RICHAUD, H. Application des courbes de polarisation à l'étude des inhibiteurs de l'aluminium, notamment en présence de chlorures. Corrosion Science, Oxford, 4(2):191-200, June 1964.
33. SCULLY, J.C. Fundamentos de la corrosion. Madrid, Alhambra, 1968. p.142.
34. SHREIR, L.L. Corrosion. New York, John Wiley, 1963. v.2, cap.18, p-35-7.
35. SHULDENER, H.L. & SUSSMAN, S. Silicate as a corrosion inhibitor in water systems. Corrosion, Houston, 16(7): 126-30, July 1960.
36. SMITH, C.O. Aspects of the use of corrosion inhibitors in water systems. Corrosion Technology, London, 12(12):13-16, Dec. 1965.
37. SPELLER, F.N. Film protection as a factor in corrosion. Transactions of the American Electrochemical Society, New York, 46: 225-40, 1924.
38. STERICKER, Wm. Soluble silicates for corrosion inhibition in the oil industry. Corrosion, Houston, 4(2): 83-92, Feb. 1948.



39. STIRLAND, D.J. & BICKNELL, R.W. Studies of the structure of anodic oxide films on aluminum. Journal of the Electrochemical Society, New York, 106(6): 481-5, June 1959.
40. TAJIMA, S. Anodic oxidation of aluminum. In: FONTANA, M.G. & STAEHLE, R.W. Advances in corrosion science and technology. New York, Plenum, 1970. v.1, p.147-228.
41. TANAKA, D.K. Corrosão localizada da liga Al-Mg-Si, não balanceada, em meios isentos de ânions agressivos e contendo traços de íons de cobre. 77p. São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1974. Tese (M.C.) - ITA.
42. TEXTER, C.R. The prevention of corrosion in hot water supply systems and boiler economizer tubes. Journal of the American Water Works Association, 10: 764-72, 1923.
43. THRESH, J.C. The action of natural waters on lead. Analyst, London, 47(560): 459-68, 500-5, Nov. 1922.
44. TRABANELLI, G. & CARASSITI, V. Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. In: FONTANA, M.G. & STAEHLE, R.W. Advances in corrosion science and technology. New York, Plenum, 1970. p.229-362.
45. UHLIG, H. Corrosion and corrosion control. New York, John Wiley, 1967.
46. VAIL, J.G. Soluble silicates. New York, Reinhold, 1952. v.2, p.17-43, 255-70.
47. VETTER, K.J. Electrochemical kinetics. New York, Academic Press, 1967.
48. VETTER, K.J. & STREHLOW, H.H. Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications. In: INTERNATIONAL LOCALIZED CORROSION CONFERENCE, Williamsburg, Va., Dec. 1971. Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1974. p.240-9.

49. VITÓRIA NETO, P. Influência do contato galvânico na corrosão intergranular da liga de alumínio-magnésio-silício não balaceada. São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1971. 80p. Tese(M.C.) - ITA.
50. WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion processes. London, Van Nostrand, 1970. p.141-4.
51. WILSON, B.A. Identification of inhibitor films on aluminium in silicate solutions. Corrosion Science, Oxford, 11: 527-31, 1971.
52. WOOD, J.W.; BEECHER, J.S.; LAURENCE, P.S. Some experiences with sodium silicate as a corrosion inhibitor in industrial cooling waters. Corrosion, 13(11): 41-6, Nov. 1957.
53. ZAHAVI, J. & METZGER, M. Breakdown of films and initiation of pits on aluminum during anodizing. In: INTERNATIONAL LOCALIZED CORROSION CONFERENCE, Williamsburg, Va., Dec. 1971. Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1974. p.547-53.
54. \_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_ . Discussion by YAHALOM J. p.554.