

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO DO Al E DA LIGA Al-0,3%Si.

A. L. GONÇALVES¹, L.S.SANTOS², L. B. FERNANDES³, J.C.A. CARDOSO³

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- PPEQ/UFPA

²Centro de Ciências Exatas e Tecnologia-CCET/UNAMA

³Faculdade de Engenharia Química - FEQ/UFPA

E-mail para contato: lobato.alinegoncalves@gmail.com

RESUMO - O comportamento eletroquímico do Al e liga Al-Si (0,3%) em solução de H₂SO₄ (0,1 mol/L at 25 °C) foi estudado por medidas eletroquímicas. O potencial de corrosão da liga Al-0,3%Si mostrou um deslocamento (~100 mV) para região de potencial mais positivo em relação ao potencial de corrosão do Al. Nas curvas de polarização anódicas foi observado o fenômeno de passivação do Al e de sua liga Al-0,3%Si, em uma densidade de corrente de 1,0 mA/ cm². Os diagramas de impedância mostraram dois arcos, sendo um arco capacitivo em altas frequências relacionado ao processo de formação do óxido na superfície do metal e um arco indutivo na região de baixas frequências, atribuído ao processo de adsorção dos íons sulfato e cloreto no filme óxido.

1. INTRODUÇÃO

A primeira obtenção industrial do Alumínio foi realizada por Sainte-Claire Deville (1817-1881) em 1854, que teve seu processo químico substituído pelos processos Bayer e Hall-Héroult, em 1886, o primeiro consiste na lixiviação da bauxita em soda cáustica na qual é obtida a alumina que é, em seguida, dissolvida em sais fundentes e decomposta eletroliticamente produzindo o alumínio metálico, esta última etapa corresponde ao processo desenvolvido simultaneamente por Charles Martin Hall (1863-1914), nos Estados Unidos e na França por Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914), a aplicação conjunta destes dois processos diminuiu os custos e simplificou a extração do alumínio a partir da bauxita permitindo a extensão de sua produção e uso (ABAL, 2012)

O alumínio possui importantes e fundamentais propriedades físico-químicas, das quais se destacam: estrutura cristalina, baixa densidade (o que beneficia para muitas aplicações), resistência a corrosão, boa condutividade térmica e elétrica e resistência a tração. Tais características o fazem um dos metais mais versáteis e utilizados no planeta.

A resistência do alumínio não é elevada, contudo a adição de elementos químicos, como o silício e o magnésio, associados à aplicação de tratamento térmico, permite obter um material de grande aplicação nas estruturas resistentes. (Santos et al., 2002).

Ligas de alumínio podem ser produzidas através da adição de adequados elementos de liga, tais como Cu, Mg, Zn e por adequados procedimentos de tratamento de calor (Zor et al., 2010; Andreatta et al., 2003; Cabot et al., 1995).

As ligas a base de alumínio-silício são as mais utilizadas comercialmente, principalmente por causa de suas boas características de fundição, resistência mecânica e resistência à corrosão. Estas ligas têm sido amplamente utilizadas como substitutas de algumas ligas ferrosas, pois também apresentam baixo peso específico, sendo importantes para fabricação de peças em diversos setores industriais, sejam eles em indústrias marítimas, automobilísticas, elétricas, alimentícias ou de aviação (Kori, *et al.*, 2000; Li, *et al.*, 2004).

Diante disso, o presente estudo objetiva investigar o papel do silício na resistência à corrosão de ligas Al-Si através do comportamento eletroquímico destas ligas de alumínio com a aplicação das técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de corrosão, que tem como função fazer com que o eletrodo de trabalho entre em equilíbrio eletroquímico com a solução, polarização potenciodinâmica que acompanha os processos de oxi-redução no material (se houver) deslocando o potencial para o lado anódico ou catódico, cronoamperometria e a espectroscopia de impedância eletroquímica que fornecem o comportamento geral do sistema, quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. (Marques, 2011; Carvalho, Andrade e Bueno, 2006)

2. EXPERIMENTAL

Nos experimentos foram utilizadas a liga de Al-Si, com 0,3% em massa e uma amostra de alumínio “puro” que foram obtidas a partir do Al ($\approx 97,78\%$). Estes eletrodos foram fornecidos pelo Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPA. Neste estudo os testes de monitoramento do potencial de corrosão, polarização potenciodinâmica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em solução de H_2SO_4 (0,1 mol/L), em uma célula de vidro de 500 mL acoplada a um Potenciostato/Galvanostato (software ESA400 da Gamry Instruments). Os eletrodos de referência foram, respectivamente, eletrodo de sulfato saturado (ESS) e eletrodo de calomelano saturado e uma rede de platina foi utilizada como contra eletrodo.

Os experimentos foram realizados a 25 °C. O tempo de análise do potencial de corrosão foi de 1 hora para os eletrodos de trabalho. As curvas de polarização foram obtidas no intervalo -1,5 - +1,5 V na velocidade de varredura de 5 mV/s. Pela técnica de cronoamperometria foi realizado o monitoramento da resposta de corrente em relação ao tempo, os ensaios foram obtidos com a sobretensão de 1,0V aplicada durante 4000 s de experimento. Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram obtidos na faixa de frequência entre 10 kHz a 0,1 Hz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com amplitude de tensão de 7mV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Potencial de Corrosão (e_{corr})

A Figura 1 mostra a curva do potencial de corrosão em função do tempo do alumínio e da liga Al-0,3Si, na solução de H_2SO_4 .

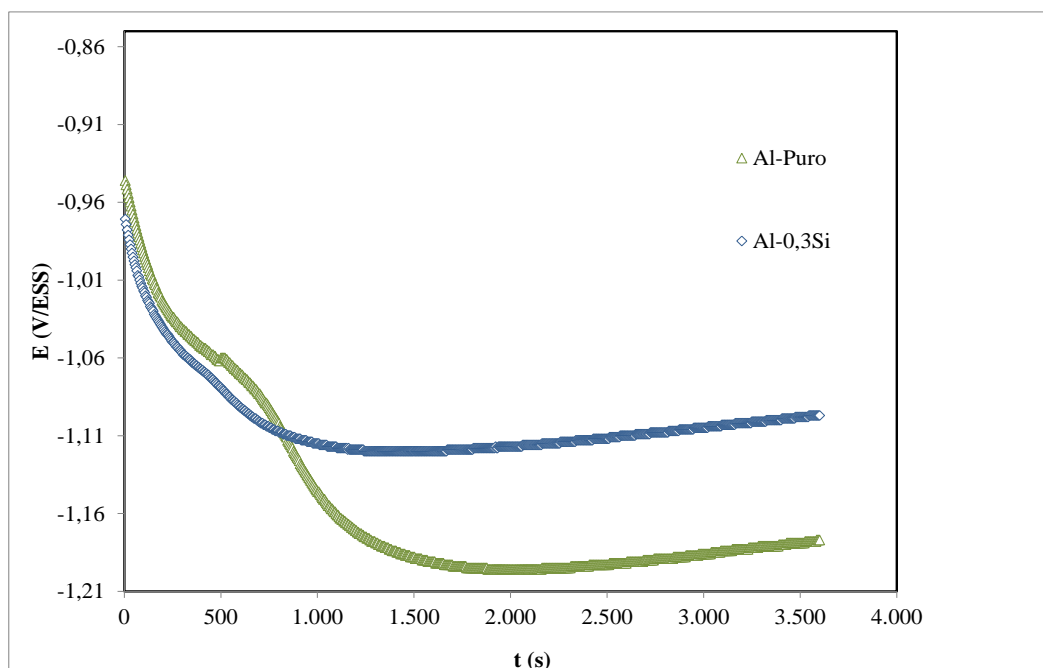


Figura 1- Potencial de corrosão do Al e liga Al-0,3Si em H₂SO₄.

De acordo com a Figura 1, podem-se verificar formas semelhantes nas curvas apresentadas, porém a presença do silício ocasionou uma diferença de aproximadamente 100 mV no potencial de circuito aberto resultante na direção da região anódica. Em ambas as curvas são observadas a diminuição do potencial no início do ensaio, esta redução caracteriza a dissolução da camada de óxido na superfície do eletrodo.

Na Tabela 1 são mostrados o tempo e o potencial de estabilização dos eletrodos nesta solução.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos pelo monitoramento do potencial de corrosão em H₂SO₄

	Al	Al-0,3Si
Tempo (s)	1300	1000
Potencial (mV/ESS)	- 1200	-1100

3.2. Curvas de Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica obtidas em H₂SO₄ são apresentadas na Figura 2, essas curvas nos mostram o aumento da densidade de corrente catódica com a adição de silício, contrariando o efeito deste elemento na densidade de corrente anódica.

As curvas anódicas do Al e Al-Si apresentam uma região de passividade constatada a uma densidade de corrente de aproximadamente 1,0 mA/cm² que pouco depende do potencial. Este valor de corrente elétrica e o formato das curvas de polarização indicam à formação de uma camada de Al₂O₃ na superfície dos eletrodos. Esta camada é a responsável pela redução da

dissolução dos materiais quando em contato com este eletrólito, ou seja, torna os eletrodos de Al e Al-Si mais estáveis e, conseqüentemente, mais protegidos.

A similaridade nas formas das curvas catódicas e anódicas, também, mostram que os processos eletroquímicos que ocorrem na interface metal/óxido/eletrólito são idênticos em todos os eletrodos utilizados.

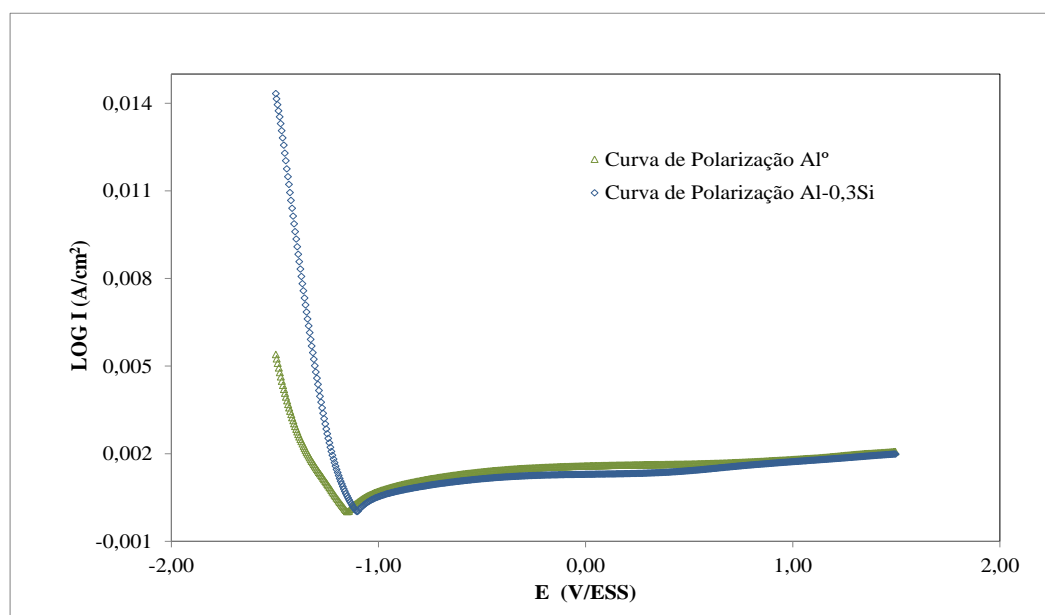


Figura 2-Curvas de polarização do Al e ligas Al-0,3Si em H₂SO₄.

3.3. Curvas de Cronoamperometria

A Figura 3 mostra a medida de cronoamperometria para as diferentes amostras de alumínio (sem e com silício) em H₂SO₄. Na Figura 3 observa-se um aumento na intensidade de corrente inicialmente e, em seguida ocorre uma diminuição na passagem de corrente nos eletrodos de alumínio com o tempo até sua estabilização, mostrando um processo de passivação, devido à formação do óxido de alumínio na superfície do metal. Esta diminuição nos valores de corrente é um resultado da redução no número de átomos de Al que dissolvem e passam para a solução como íons Al³⁺, isto é manifestado como uma diminuição na taxa de corrosão. No intervalo de 1000 s a 4000 s, os valores de corrente não apresentam variação significativa e, os eletrodos Al e Al-0,3Si possuem, respectivamente, os seguintes valores de intensidade de corrente $I_{Al} = 8,52 \times 10^{-4}$ A, $I_{Al-0,3Si} = 8,10 \times 10^{-4}$ A.

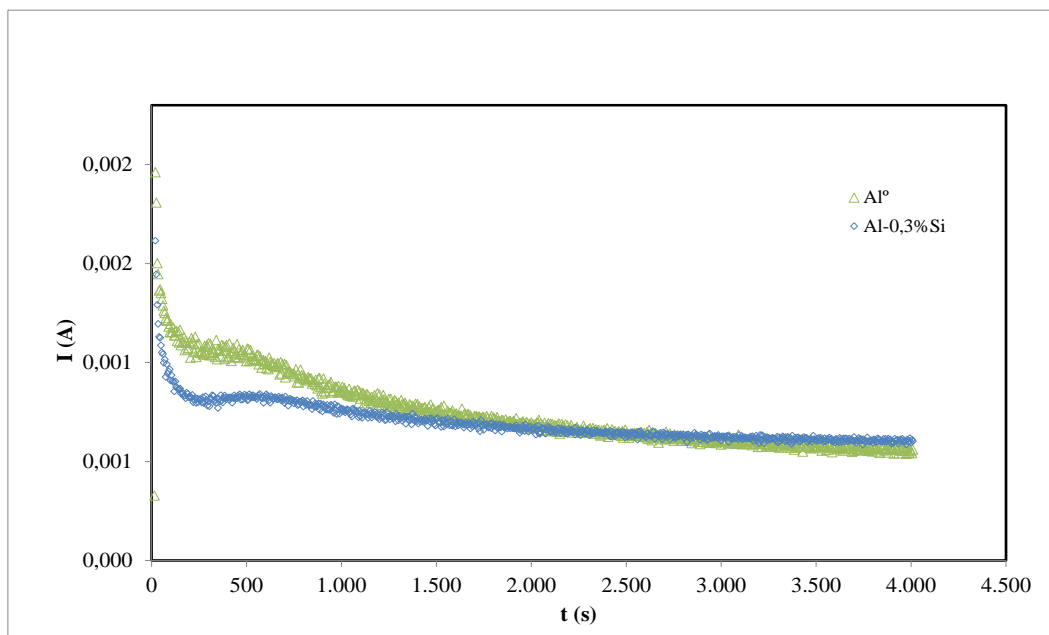


Figura 3- Curvas Cronoamperométricas do Al e liga Al-0,3Si em H_2SO_4 .

3.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Como pode ser observado na Figura 4 temos os diagramas de impedância em H_2SO_4 do alumínio e de sua liga com silício. A análise do diagrama permite observar que ambos, Al e Al-0,3%Si, apresentaram um arco capacitivo na região de altas frequências e um arco indutivo em baixas frequências. Estas semelhanças na forma dos diagramas mostram que os processos eletroquímicos na interface metal/óxido/eletrolito independem da quantidade de silício.

Outro fator que confirma esta semelhança é o valor de frequência máxima (12,5 kHz) apresentado por todos os arcos capacitivos, este dado influencia nos valores de capacitâncias dos eletrodos de trabalho que serão iguais. Esta igualdade também sugere que o fenômeno de formação da dupla camada é o mesmo nas superfícies do Al e sua liga.

O arco capacitivo é atribuído à reação de oxidação na interface metal/eletrolito ou a formação da camada de óxido de alumínio. Quanto ao arco indutivo, este é relacionado aos ânions adsorvidos na interface metal/solução, a adsorção e incorporação dos íons sulfetos no filme óxido causam o este tipo de arco.

A principal diferença entre os diagramas é a diminuição no raio do semi-círculo do eletrodo que possui silício. Como observado na Figura 4 há uma redução do semi-círculo com a adição de silício e, conseqüentemente, a resistência de polarização (R_p) também é reduzida. Enquanto a resistência do eletrólito apresenta valores próximos para os dois materiais analisados.

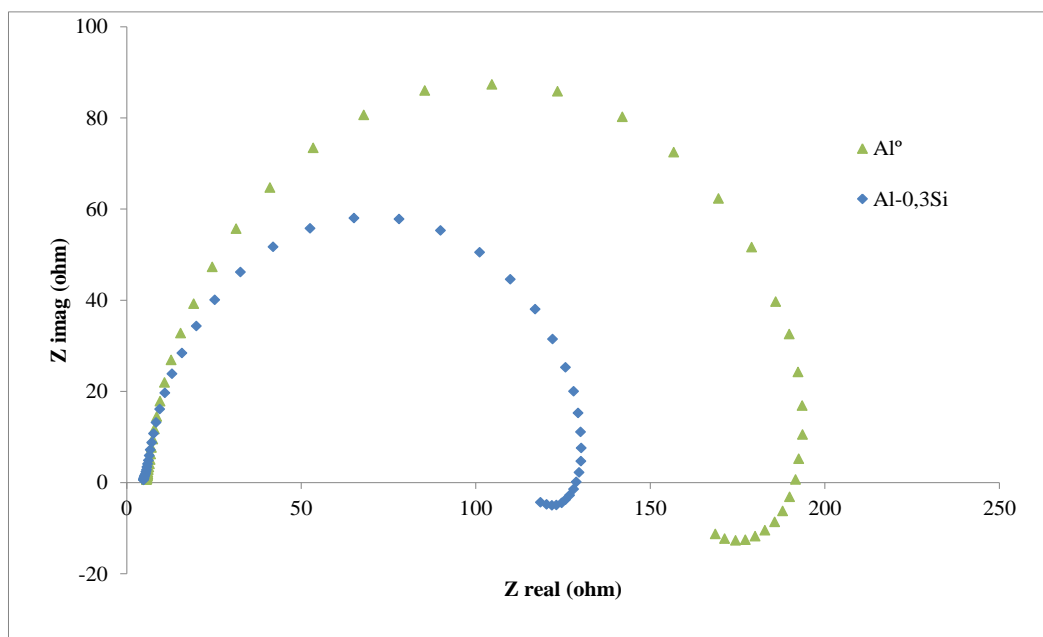


Figura 4- Diagramas de Nyquist do Al e liga Al-0,3Si em H₂SO₄.

As reações interfaciais, atribuídas ao arco capacitivo, são em particular reações de oxidação na interface óxido/eletrólito, que originam os produtos de corrosão (Al₂O₃). O processo de adsorção e incorporação dos íons cloreto no filme óxido causam o loop indutivo, este loop indutivo pode ser formado pelo enfraquecimento da eficácia protetora da camada óxida.

4. CONCLUSÃO

A presença do silício ocasionou um deslocamento anódico dos potenciais de corrosão da liga em relação ao alumínio. Este deslocamento pode ser observado, também, nas curvas de polarização, que nos mostraram o aumento da densidade de corrente catódica com a adição de silício e a redução na densidade de corrente anódica.

Em ácido sulfúrico estas curvas apresentaram uma corrente elétrica constante, mostrando o fenômeno de passivação na superfície do alumínio e de sua liga. A polarização indica que o silício não influencia significativamente na formação da camada óxida.

Os resultados da cronoamperometria mostraram que todos os eletrodos de trabalho apresentaram passivação de sua superfície devido à formação de Al₂O₃.

Os diagramas de EIE mostraram um arco capacitivo em altas frequências relacionado as reações interfaciais, como a reação de oxidação na interface metal/eletrólito e um arco indutivo em baixas frequências ocasionado pelo enfraquecimento da eficácia protetora da camada óxida. O formato dos gráficos mostraram que o silício não influencia significativamente no comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito.

Em solução de ácido sulfúrico a adição do Si no eletrodo de trabalho proporcionou a diminuição da resistência de polarização do eletrodo, esta diminuição indica a redução na resistência a corrosão com a adição de silício.

6. REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **O Alumínio: História**. São Paulo: ABAL, 2012. Disponível em: < <http://www.abal.org.br/aluminio/historia.asp> >. Acesso em: 04 jan. 2012.
- KORI, S.A.; MURTY, B.S.; CHAKRABORTY, M. Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium. **Materials Science and Engineering A**, V. 283, p. 94-104, 2000.
- LI, R. X.; LI, R. D.; ZHAO, Y. H.; HE, L. Z.; LI, C. X.; GUAN, H. R.; HU, Z.Q. Age- hardening behavior of cast Al-Si base alloy. **Materials Letters**, v. 58, n.15, p. 2096-2101, 2004.
- SANTOS, L. S. Electrochemical Study of Aluminum Alloys - Silicon in Acid Medium, MSc dissertation (2012).
- SANTOS, N. S.; OLIVEIRA, R. N. P.; BERNAR, R.; NETO, M. F.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Efeito do envelhecimento da liga Al-Mg-Si (6101) após laminação a quente na fabricação de cabos elétricos pelo processo de lingotamento contínuo rotativo. 57º Congresso Anual da ABM - Internacional – São Paulo, 2002.
- ZOR, S.; ZEREN, M.; OZKAZANC, H.; KARAKULAK, E. Effect of Cu content on the corrosion of Al-Si eutectic alloys in acidic solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 57, n.4, p.185-191, 2010.