



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DO TRATAMENTO COM MOLÉCULAS  
AUTO-ORGANIZÁVEIS PARA SUBSTITUIÇÃO DA  
CROMATIZAÇÃO DA LIGA AA5052H32 NO PREPARO DA  
SUPERFÍCIE PRÉVIO A PINTURA**

**FERNANDO MORAIS DOS REIS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:  
Dra. Isolda Costa

**São Paulo  
2005**

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

**INVESTIGAÇÃO DO TRATAMENTO COM MOLÉCULAS AUTO-  
ORGANIZÁVEIS PARA SUBSTITUIÇÃO DA CROMATIZAÇÃO DA  
LIGA AA5052H32 NO PREPARO DA SUPERFÍCIE PRÉVIO A PINTURA**

**FERNANDO MORAIS DOS REIS**



**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:  
Dra. Isolda Costa**

**São Paulo  
2005**

**“A coragem é corretamente considerada a primeira qualidade humana... porque é a qualidade que garante todas as outras”.**

*Winston Churchill*

Agradeço por me apoiarem desde o início:

À Alcan, em nome do M.Sc. Eng. Alexandre Sartori, pelo apoio e fornecimento do material, liga AA5052H32, utilizado neste estudo.

À Autometal, em nome do Sr Amarildo, por gentilmente apoiarmos no recobrimento dos corpos-de-prova com tinta pó utilizada.

À Chemetall GmbH, em nome de Dr. Horst Gemhecker, Dr. Thomas Schmidt-Hansberg e Eng<sup>o</sup> Jorge Trolho por todo o apoio e sugestões realizadas durante a investigação deste novo processo para substituição do uso industrial da cromatização de alumínio prévio a pintura.

À Chemetall do Brasil Ltda, em nome de João Carlos Grecco, Nilton Batista, e Ronald Gama, por apoiarem este estudo desde o início, sempre incentivando nos momentos difíceis e comemorando nas vitórias obtidas.

Aos colaboradores dos laboratórios da Chemetall do Brasil Ltda, em especial Adriana Gallene, Leonardo Fassio da Rocha, Kátia Schiabel, B.Sc. Marcos Roberto Evangelista e Viviane dos Santos Ferreira, por apoiarem, mesmo que inconscientemente, e suportarem toda a falta de humor gerado pelos momentos finais deste estudo.

**“A maior descoberta de minha geração é que o ser humano pode mudar sua vida alterando seu modo de pensar”.**

*William James*

Agradeço por todas as discussões e conversas que tivemos:

Às amigas Fernanda, Hamilta e Marina pela amizade e companhia de todos os momentos. Se por um lado trabalhávamos, por outro nos divertíamos durante a perseguição de nossos objetivos.

Aos amigos Julio César, Olandir, Renato e Sérgio, IPEN, por todas as discussões e, principalmente, pelas risadas em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, EPUSP, por todos os comentários, sugestões e esclarecimentos realizados neste estudo.

À Dra Isolda Costa por todo apoio, compreensão e profissionalismo sempre aplicados a seus orientados.

**“Nunca, ‘pelo bem da paz e da tranqüilidade’, negue sua experiência e convicções”.**

*Dag Hammarskjöld*

Agradeço os conselhos recebidos de todos.

Aos verdadeiros amigos que fazem parte de uma família tão forte quanto a ligação de sangue.

À minha família, José Rubens, Cleonice e Mariana, pela minha educação, índole e respeito que sempre foi a base de todas as conquistas que tive.

# **INVESTIGAÇÃO DO TRATAMENTO COM MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS PARA SUBSTITUIÇÃO DA CROMATIZAÇÃO DA LIGA AA5052H32 NO PREPARO DA SUPERFÍCIE PRÉVIO A PINTURA**

**Fernando Morais dos Reis**

## **RESUMO**

Neste trabalho o comportamento eletroquímico da liga AA5052H32 após um novo tratamento de preparo superficial de baixa toxicidade, especificamente tratamento com moléculas auto-organizáveis, prévio a aplicação de pintura a pó, foi investigado. Atualmente, como preparo superficial do alumínio e suas ligas é freqüentemente utilizado o processo de cromatização que devido a alta toxicidade de seus compostos, está sendo banido da indústria. Um novo processo, à base de moléculas fosfonadas auto-organizáveis, apresenta baixa toxicidade e alta potencialidade de uso industrial. Para esta investigação foram utilizados: (a) Microscopia Eletrônica de Varredura para caracterização superficial da liga estudada, (b) Medições de Potencial de Circuito Aberto, Curvas de Polarização Anódica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para caracterização do comportamento eletroquímico das amostras, com e sem tratamento em solução com moléculas auto-organizáveis, e, (c) Ensaio Acelerados de Corrosão para investigar o efeito da combinação do tratamento "SAM" e o recobrimento com tinta à pó, na resistência à corrosão. Como referência, as amostras preparadas pelo processo "SAM" foram comparadas com aquelas preparadas por processo de cromatização à base de compostos de cromo hexavalente. Foi observado que ambos tipos de amostras pintadas, seja as tratadas previamente em solução contendo "SAM" ou cromatizadas, apresentaram resistência à corrosão similar, indicando que o novo processo investigado pode substituir a cromatização no preparo de ligas de alumínio para pintura.

# **INVESTIGATION OF A SELF ASSEMBLING MOLECULES (SAM) TREATMENT FOR YELLOW CHROMATE REPLACEMENT OF AA5052H32 ALLOY AS SURFACE TREATMENT FOR PAINTING**

**Fernando Morais dos Reis**

## **ABSTRACT**

In this study the electrochemical behaviour of the aluminium alloy AA5052H32 after a new surface treatment of low toxicity, specifically self-assembling molecules treatment, prior to powder painting, has been investigated. Currently, aluminium and its alloys are often treated with yellow-chromium-chromate process; however, the solutions used in this process, are been banned from industrial applications due to the high toxicity of their compounds. A new process based on phosphonates self-assembling molecules, of low toxicity and high potential to industrial applications has been proposed for chromating process replacement. The following techniques were used in this investigation: (a) Scanning Electron Microscopy for surface characterization of the aluminium alloy studied (b) Open Circuit Potential Measurements, Anodic Polarization Curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy for electrochemical characterization of the aluminium alloy, either with or without treatment in solution containing SAM, and, (c) Accelerated Corrosion Tests to investigate the effect of a powder paint layer on SAM treated aluminium alloy surfaces. Samples prepared by yellow-chromium-chromate process followed by painting were also tested for comparison reasons with samples treated by SAM process and painting. Both types of painted specimens, either previously treated with SAM or chromated, showed similar corrosion resistance, indicating that the new process studied can replace the yellow-chromium-chromate treatment in the preparation of aluminium alloys for painting.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. O ALUMÍNIO E SUAS PROPRIEDADES.....</b>	<b>4</b>
2.1 Comportamento do alumínio frente à corrosão.....	6
2.1.1 Elementos de liga comuns na série 5000.....	9
2.2 Preparação da superfície de alumínio e suas ligas para aplicação de revestimentos orgânicos.....	9
2.2.1 Desengraxe alcalino.....	11
2.2.2 Decapagem.....	14
2.2.3 Águas de enxágüe.....	16
2.2.4 Tratamento de conversão para o alumínio e suas ligas.....	16
2.2.5 Revestimentos de tinta para prevenção da corrosão metálica.....	19
<b>3 CROMATIZAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS PARA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO.....</b>	
3.1 Cromatização de alumínio e suas ligas.....	21
3.2 Mecanismos de formação da camada de cromato.....	23
3.3 Proteção frente à corrosão devido à camada de cromato.....	25
3.4 Estágio de secagem.....	26
3.5 Toxicidade do cromo.....	27
3.6 Processos alternativos à cromatização.....	28
<b>4. ESTADO DA ARTE SOBRE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS.....</b>	<b>30</b>
4.1 Moléculas auto-organizáveis como processo alternativo à cromatização.....	30
4.2 Estado da arte sobre moléculas auto-organizáveis.....	34
4.2.1 Desenvolvimento histórico das moléculas auto-organizáveis (“SAM”).....	34
4.3 SAM (tióis) em ouro.....	35
4.4 SAM para aumento da resistência à corrosão metálica.....	37
<b>5 MATERIAIS E METÓDOS.....</b>	<b>40</b>
5.1 Materiais.....	40
5.2 Fases do estudo.....	40
5.3 Tratamento superficial das amostras.....	41

	<b>Página</b>
5.3.1 Ensaio #1 - Tratamentos da superfície e influência na resistência à corrosão da liga AA5052H32.....	41
5.3.2 Ensaio #2 -Preparação da superfície com tratamentos de cromatização ou SAM	43
5.3.3 Ensaio #3 - Estudo da resistência à corrosão de corpos-de-prova com tinta pó após diferentes tratamentos de preparo da superfície.....	43
5.4 Observação da superfície (micrografias e macrografias) da liga de alumínio.....	44
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
5.4.2 Registro Fotográfico.....	45
5.5 Ensaio eletroquímicos.....	45
5.5.1 Medidas de potencial de circuito aberto.....	46
5.5.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	47
5.5.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.....	48
5.6 Ensaio gravimétrico.....	48
5.7 Ensaio de corrosão acelerada.....	49
5.7.1 Ensaio de câmara úmida.....	49
5.7.2 Ensaio de névoa salina.....	49
<b>6 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AA5052H32.....</b>	
6.1 Caracterização da superfície da liga AA5052H32 após vários tratamentos.....	51
6.1.1 Caracterização de precipitados na liga AA5052H32 após polimento.....	51
6.1.2 Caracterização dos precipitados de segunda fase da liga AA5052H32 sem polimento após diversos tratamentos.....	55
<b>7 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA LIGA AA5052H32 APÓS DIVERSOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS.....</b>	<b>73</b>
7.1 Caracterização eletroquímica da liga AA5052H32 em solução de sulfato de sódio contendo cloreto, após vários tratamentos de superfície.....	73
7.1.1 Caracterização dos pites formados.....	88
7.1.2 Teste de confiabilidade de resultados comparativos [NETO et al 2003] para análise dos resultados de polarização potenciodinâmica anódica.....	89
7.2 Estudo da influência do tratamento da liga de alumínio AA5052H32, com posterior imersão em ácido nítrico, na resistência frente à corrosão.....	90

	<b>Página</b>
7.2.1 Resistência à corrosão de amostras preparadas com estágio de imersão em ácido nítrico concentrado.....	92
7.2.2 Resistência à corrosão de amostras preparadas com estágio de passivação em solução de SAM, em eletrólito neutro de sulfato de sódio contendo íons cloretos.....	107
7.2.3 Resistência à corrosão da liga de alumínio AA5052H32 em solução 0,5 M de sulfato de sódio acidulada (pH=4), após vários tratamentos.....	111
<b>8 INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS COM TINTA, SUBMETIDOS PREVIAMENTE À CROMATIZAÇÃO OU A PROCESSO SAM.....</b>	
8.1 Espessura da camada de tinta.....	128
8.2 Ensaio de câmara úmida.....	130
8.3 Ensaio de névoa salina.....	147
8.4 Ensaio de névoa salina com cloreto de cobre acidulado com ácido acético (CASS)	156
<b>9 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>167</b>
<b>10 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>170</b>
10.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	171
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>172</b>
<b>ANEXO 1 – CURRÍCULO LATTES.....</b>	<b>178</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Diagrama de Pourbaix simplificado para alumínio a 25°C (75°F). Valores de potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).....	7
2.2	Processo típico de preparo da superfície de alumínio e suas ligas para pintura.....	11
2.3	Teste de cortina d'água (water break test), (a) superfície mal desengraxada e (b) superfície bem desengraxada [Chemetall GmbH, Reis et all 1999].....	12
2.4	Mecanismo de ação do surfactante em solução de desengraxe [Chemetall GmbH].....	15
4.1	Adsorção de compostos fosfonados em óxido de alumínio	33
4.2	Mecanismo de adsorção e organização das moléculas auto-organizáveis (SAM).....	33
4.3	Ilustração esquemática das moléculas auto-organizáveis (SAM) bifuncionais adsorvidas em substrato isento de sujidades.....	35
4.4	Algumas moléculas auto-organizáveis de tióis estudados em ouro [Ulman 1996].....	36
5.1	Representação gráfica da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	47
6.1	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento.....	52
6.2	Micrografias obtidas por MEV dos dois tipos de precipitados de segunda fase encontrados na superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento.....	53
6.3	Micrografias obtidas por MEV da ocorrência dos tipos de precipitados de segunda fase encontrados na superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento.....	54
6.4	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32 como recebida e espectros de energia dispersiva das regiões identificadas como A e B.....	57

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
6.5	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32 como recebida. Os pontos indicados na micrografia foram analisados por espectrometria de energia dispersiva e os resultados são apresentados na Tabela 6.3.....	57
6.6	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32, após limpeza em álcool etílico, com auxílio de ultrassom, seguido de enxágüe e imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e espectros de energia dispersiva (EDS) das regiões identificadas como A e B.....	60
6.7	Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários), da superfície da liga de alumínio, mostrando regiões onde ocorreu remoção de partículas de segunda fase ricas em ferro pelo ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico.....	60
6.8	Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários), da superfície da liga AA5052H32 em regiões onde ocorreu a remoção de partículas de segunda fase ricas em Al-Fe-Mg. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e desengraxe em solução comercial de média alcalinidade, e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico por diferentes tempos.....	62
6.9	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32, após limpeza em álcool etílico, seguida de enxágüe e desengraxe em solução comercial de média alcalinidade, e espectros de energia dispersiva (EDS) nas regiões identificadas como A e B.....	63
6.10	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32, após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe, desengraxe em solução comercial de média alcalinidade e subsequente enxágüe e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico.....	64
6.11	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva da partícula de segunda fase presente na região A das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e ataque em solução de hidróxido de sódio.....	65

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
6.12	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva da partícula de segunda fase presente nas regiões A e B das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e ataque em solução 3M de hidróxido de sódio contendo 0,5M de cloreto de sódio e 0,5M de sulfato de sódio por 30 minutos.....	66
6.13	Micrografias após processamento em analisador de imagens, sendo (a) para tratamento 1, (b) tratamento 3, (c) tratamento 4, e, (d) tratamento 5. Pontos em vermelho indicam presença de partículas de segunda fase ricas em ferro, e pontos em amarelo, pite e porosidades desenvolvidos durante o tratamento superficial.....	67
6.14	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva (ED) do intermetálico presente na região A das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom seguida de enxágüe e passivação em ácido nítrico concentrado.....	68
6.15	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e desengraxe em solução de média agressividade, enxágüe e imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, sem e com passivação em ácido nítrico concentrado.....	70
6.16	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom seguida de enxágüe e passivação em ácido nítrico concentrado.....	70
6.17	Resultados de ensaio gravimétrico para amostras como recebidas após limpeza em álcool etílico. Resultados obtidos pela imersão destas em ácido nítrico 65%, por tempos de 2, 10, 25, 50, e 100 minutos à temperatura de 25°C.....	71
7.1	Diagramas de EIE para amostras como recebidas. Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	74

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.2	Curva de polarização potenciodinâmica anódica para amostra da liga AA5052H32 na condição como recebida. Resultado obtido em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0), com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	75
7.3	Resultados de EIE para amostras da liga AA5052H32 após desengraxe alcalino, obtidos para 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	76
7.4	Diagramas de Bode para amostras como recebida e desengraxada em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	77
7.5	Curva de polarização típica para a liga AA5052H32 desengraxada e imersa por um dia em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	78
7.6	Curvas de polarização para amostras da liga AA5052H32 nas condições: (a) como recebida (azul) e, (b) desengraxada (verde). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	78
7.7	Resultados de EIE para amostras da liga AA5052H32, desengraxadas e decapadas em solução de ácido nítrico e fluorídrico. Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	80
7.8	Diagramas de Bode para a liga AA5052H32 após desengraxe (tratamento 3) e desengraxe seguido de decapagem ácida (tratamento 4). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após a dia de imersão.....	81
7.9	Curvas de polarização para amostras da liga AA5052H32 após desengraxe (tratamento 3) e desengraxe seguido de decapagem ácida (tratamento 4). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	82

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.10	Resultados de EIE para amostras da liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico e ataque em solução de hidróxido de sódio. Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	83
7.11	Diagramas de ângulo de fase de Bode para amostras preparadas por desengraxe em solução comercial seguido de decapagem em solução ácida (tratamento 4), e amostra preparada por imersão em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	84
7.12	Curva de polarização típica para a liga AA5052H32 após ataque em solução de hidróxido de sódio. Dados obtidos em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	85
7.13	Resultados de EIE para amostras limpas em álcool etílico seguido de ataque químico em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (tratamento 9). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	86
7.14	Curvas de polarização para amostras imersas em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (curva azul: tratamento 9) ou em solução de hidróxido de sódio (curva verde: tratamento 5). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	87
7.15	Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 após os seguintes tratamentos superficiais seguidos de ensaio de polarização potenciodinâmica: (A) desengraxe em meio de média alcalinidade, (B) ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico e, (C) ataque em solução de hidróxido de sódio. A polarização foi realizada em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão. Setas indicam local dos pites, sendo que setas com letra A indicam intermetálicos ricos em ferro, e setas com B apontam para o pite.....	88

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.16	Resultados de EIE para os corpos-de-prova após limpeza em álcool etílico seguida por enxágüe e imersão em ácido nítrico. Diagramas obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	93
7.17	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras da liga AA5052H32 nas condições como recebidas e após imersão em ácido nítrico. As curvas foram obtidas em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto após um dia de imersão.....	94
7.18	Espectros de EIE para a liga AA5052 H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe e ataque em solução de hidróxido de sódio, tratamento 5, com posterior imersão em ácido nítrico. Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto após 1 dia de imersão.....	96
7.19	Resultados de EIE para liga AA5052H32 após tratamento 5 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e por ataque em solução de hidróxido de sódio), e tratamento 5 seguido por posterior imersão em ácido nítrico (tratamento 8). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	96
7.20	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga AA5052H32 após ataque em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5) e tratamento 5 seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 8). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	97
7.21	Resultados de EIE para a liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxe em solução de média alcalinidade, e ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, seguido por imersão em ácido nítrico. Diagramas obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	99

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.22	Resultados de EIE para liga AA5052 H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxe em solução de média alcalinidade, e ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (tratamento 4), e tratamento 4 seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada com 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.....	99
7.23	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga AA5052H32 após tratamento 4, (desengraxe e ataque ácido), e tratamento similar seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.....	100
7.24	Resultados de EIE para a liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxe em solução de média alcalinidade, ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico e, em seguida, enxágüe em ultrassom e imersão em ácido nítrico. Dados obtidos após 1 dia em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada com 150 ppm de íons cloreto.....	102
7.25	Comparação dos resultados de EIE para amostras submetidas ao tratamento 7, e tratamento 7 seguido por enxágüe com auxílio de ultrassom e posterior imersão em ácido nítrico, tratamento 7(a). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto após 1 dia de imersão.....	103
7.26	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras da liga AA5052H32 após desengraxe em solução de média alcalinidade, ataque em ácido nítrico e fluorídrico seguido por imersão em ácido nítrico 65% (tratamento 7), ou após desengraxe alcalino, ataque em ácido nítrico e fluorídrico seguido por limpeza em ultrassom seguida por imersão em ácido nítrico 65% (tratamento 7a). Resultados obtidos após um dia de imersão em solução 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	103

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.27	Resultados de EIE para amostras após desengraxe em solução de média alcalinidade, ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico por 30 segundos, enxágües com ultrassom e, finalmente, imersão em ácido nítrico. Dados obtidos para 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com 150 ppm de íons cloreto.....	104
7.28	Diagramas de Nyquist para amostras submetidas aos tratamentos 7, 7a e 7b. Resultados obtidos para 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	105
7.29	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga AA5052H32 após desengraxe seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (tratamento 7), e tratamento 7 seguido por enxágüe em ultrassom (tratamento 7 a), e amostra preparada segundo tratamento 7b. Resultados obtidos após um dia de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.....	106
7.30	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga de alumínio AA5052H32 após tratamento A-1. Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, para um dia de imersão. Tratamento A-1 corresponde a desengraxe em solução de média alcalinidade seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, imersão em solução de SAM e finalmente enxágüe e secagem.....	109
7.31	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga de alumínio AA5052H32 após tratamento A-2. Resultados obtidos em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão. Tratamento A-2 corresponde a desengraxe em solução de média alcalinidade seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, limpeza em ultrassom, enxágüe, imersão em solução de SAM e finalmente enxágüe seguido de secagem.....	110

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.32	Diagramas de Nyquist e Bode para amostras preparadas por tratamento A-1 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e desengraxe em solução de média alcalinidade e por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico seguido de enxágüe e imersão em solução contendo SAM). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) com 150 ppm de íons cloreto, para 1 dia de imersão.....	110
7.33	Diagramas de Nyquist e Bode para amostras após tratamento A-2 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e desengraxe em solução de média alcalinidade e ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico seguido de enxágüe, limpeza em ultrassom, enxágüe e imersão em solução contendo SAM). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) com 150 ppm de íons cloreto, para 1 dia de imersão.....	111
7.34	Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 0,5M de sulfato de sódio com pH ajustado para 4,0, para amostras submetidas aos tratamentos B (desengraxe alcalino, ataque ácido em solução de HF e HNO <sub>3</sub> ) e D (desengraxe alcalino).....	114
7.35	Evolução dos diagramas de Nyquist e de Bode em função do tempo para a liga AA5052H32 após tratamento B (desengraxe seguido de ataque ácido), e tratamento D (apenas desengraxe). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada e com pH ajustado para 4.....	114
7.36	Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 4), para amostras preparadas conforme tratamentos A, C e D. Micrografias (1) referem-se à superfície antes do ensaio de imersão e (2) após 6 dias de imersão.....	116
7.37	Evolução dos diagramas de Nyquist e de Bode em função do tempo para a liga AA5052H32, após (a) tratamento A (desengraxe, ataque ácido e tratamento em solução com SAM) e, (b) tratamento C (desengraxe e tratamento em solução com SAM). Solução de ensaio: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, naturalmente aerada, acidificada para pH 4).....	119

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.38	Curvas de polarização da liga AA5052H32 em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 4) e com adição de 30 ppm de íons cloreto. Amostras preparadas conforme: (1) tratamento C; (2) tratamento D, (3) tratamento A; (4) tratamento B.....	121
7.39	Diagramas de Nyquist e Bode para alumínio puro (99,999%) após 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 4).....	123
7.40	Resultados de ensaio gravimétrico para a liga AA5052H32, após tratamentos A (desengraxe+ataque ácido+SAM), C (desengraxe+SAM) e D (desengraxe) seguidos por imersão durante 24 horas em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada (pH 4).....	124
7.41	Evolução dos diagramas de Nyquist e Bode em função do tempo de ensaio para a liga AA5052H32, após tratamento E (desengraxe+ ataque ácido+ cromatização), e tratamento F (desengraxe+cromatização). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> naturalmente aerada, pH 4.....	125
7.42	Resultados do ensaio gravimétrico para liga AA5052H32, após tratamentos A (desengraxe + ataque ácido + SAM), E (desengraxe + ataque ácido+ cromatização), e F (desengraxe + cromatização), e imersão por 24 horas em solução 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naturalmente aerada, pH 4.....	126
8.1	Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento A e, em seguida, pintadas.....	132
8.2	Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento A e, em seguida, pintadas.....	133
8.3	Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento A e, em seguida, pintadas.....	134
8.4	Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e, em seguida, pintadas.....	135
8.5	Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e, em seguida, pintadas.....	136
8.6	Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e, em seguida, pintadas.....	137
8.7	Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e, em seguida, pintadas.....	138

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
8.8	Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e, em seguida, pintadas.....	139
8.9	Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e, em seguida, pintadas.....	140
8.10	Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e, em seguida, pintadas.....	141
8.11	Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e, em seguida, pintadas.....	142
8.12	Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e, em seguida, pintadas.....	143
8.13	Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e, em seguida, pintadas.....	144
8.14	Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e, em seguida, pintadas.....	145
8.15	Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e, em seguida, pintadas.....	146
8.16	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.....	148
8.17	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.....	149
8.18	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.....	149
8.19	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.....	150
8.20	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.....	150
8.21	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.....	151
8.22	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.....	151
8.23	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.....	152

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
8.24	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.....	152
8.25	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.....	153
8.26	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.....	153
8.27	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.....	154
8.28	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.....	154
8.29	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.....	155
8.30	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.....	155
8.31	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	157
8.32	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	158
8.33	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	158
8.34	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	159
8.35	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	159
8.36	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	160
8.37	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	160
8.38	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	161
8.39	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	161

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
8.40	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	162
8.41	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	162
8.42	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	163
8.43	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	163
8.44	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	164
8.45	Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).....	164

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Principais séries de alumínio e algumas de suas características [Davis 1993]	5
2.2	Características das soluções de decapagem do alumínio e suas ligas [Chemetall GmbH].....	17
2.3	Vantagens e desvantagens dos tratamentos do substrato alumínio e suas ligas prévios a aplicação de revestimentos orgânicos (tintas).....	18
6.1	Composição química da liga de alumínio AA5052H32.....	51
6.2	Preparo dos corpos-de-prova da liga AA5052H32 para observação e avaliação do efeito do tratamento superficial nas características de superfície por MEV/EDS.....	56
6.3	Identificação semi-quantitativa por EDS das partículas de segunda fase presentes na amostra como recebida e indicadas na Figura 6.5.....	58
6.4	Fração em área de partículas de segunda fase ricas em ferro e de cavidades rasas e fundas resultantes dos tratamentos 1, 3, 4, e, 5.....	67
7.1	Resultados de $E_{ca}$ , $E_{pite}$ e sobretensão até a quebra do filme passivo, obtidos das curvas de polarização das amostras na condição como recebida (tratamento 1).....	75
7.2	Resultados de $E_{ca}$ , $E_{pite}$ e sobretensão até a quebra do filme passivo, obtidos das curvas de polarização das amostras após desengraxe alcalino (tratamento 3).....	79
7.3	Resultados de $E_{ca}$ , $E_{pite}$ e sobretensão até a quebra do filme passivo, obtidos das curvas de polarização das amostras após desengraxe e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico (tratamento 4).....	83
7.4	Valores médios e desvio padrão para $E_{ca}$ , $E_{pite}$ e sobretensão até a quebra do filme passivo, extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras após ataque em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5).....	86
7.5	Valores médios e desvio padrão para $E_{ca}$ , $E_{pite}$ e Sobretensão para quebra do óxido extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (tratamento 9).....	87
7.6	Pontos de probabilidade de distribuição t com 8 graus de liberdade ( $v$ ).....	91

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
7.7	Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para o potencial de circuito aberto( $E_{ca}$ ).....	91
7.8	Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para o potencial de pite ( $E_{pite}$ ).....	91
7.9	Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para a sobretensão para quebra do filme de óxidos.....	92
7.10	Valores extraídos de curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 6).....	94
7.11	Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica, para amostras tratadas em solução de hidróxido de sódio e passivadas em ácido nítrico (tratamento 8).....	97
7.12	Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras após ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7).....	100
7.13	Valores extraídos do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 7a).....	105
7.14	Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 7b).....	107
7.15	Grau de inibição da corrosão de amostras da liga AA5052H32 após diversos tratamentos.....	127
8.1	Espessura do revestimento de tinta dos corpos-de-prova após os cinco tratamentos superficiais estudados (valores medidos em microns).....	129
8.2	Notas atribuídas aos corpos-de-prova após ensaio de câmara úmida por diversos tempos de exposição.....	131
8.3	Notas atribuídas aos corpos-de-prova após exposição em ensaio de névoa salina após diversos tempos de exposição.....	148
8.4	Notas atribuídas aos corpos-de-prova após exposição em ensaio de névoa salina (CASS) após diversos tempos de exposição.....	157
8.5	Classificação dos diversos tratamentos segundo NPR para 3 diferentes ensaios acelerados de resistência à corrosão.....	165

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A alta exigência do mercado para bens com qualidade e maior tempo de vida útil promove a necessidade do tratamento dos materiais metálicos visando maior resistência à corrosão, o que pode ser feito por meio de tratamentos superficiais. No caso específico do alumínio e suas ligas, processos de tratamento de superfície utilizando-se compostos de cromo foram e ainda são muito utilizados devido à sua eficácia. Todavia, devido a restrições ambientais e aos altos custos envolvidos no tratamento de resíduos gerados nos processos de tratamento de superfície, principalmente para aqueles baseados em compostos de cromo, o mercado procura a substituição destes processos.

O estudo de novos processos para tratamento superficial, isentos de cromo, antes da aplicação de tinta, deve satisfazer algumas condições, tais como: (a) equipamentos e instalações para aplicação similar aos processos de cromatização, para evitar o investimento em construção de novas plantas; (b) resistência à corrosão similar à do processo usual de cromatização, e, (c) custo operacional similar ao da cromatização.

Para o tratamento de alumínio e suas ligas antes da aplicação de revestimento orgânico, especificamente tinta, existem atualmente diversos tratamentos. O tratamento convencional de diversas ligas de alumínio compreende geralmente a aplicação de soluções contendo compostos a base de cromo hexavalente. Entretanto, novos tratamentos que não possuem em sua composição produtos a base de cromo hexavalente, como por exemplo, de passivação com solução contendo sais de zircônio e ou titânio, estão sendo oferecidos como substitutos ao processo tradicional devido a menor toxicidade destes novos processos.

Nos últimos anos, moléculas tensoativas têm sido estudadas como promotoras de aderência. As moléculas auto-organizáveis, conhecidas como SAM (self-assembly molecules), são compostos de baixa solubilidade que se adsorvem espontaneamente ao substrato quando da imersão em suas soluções. A possibilidade da construção de moléculas com diferentes radicais as tornam substitutos potenciais aos processos atuais de tratamento superficial.

Embora sejam necessárias algumas adaptações para a conversão do processo de cromatização para o processo SAM, não estão envolvidos altos investimentos nesta fase. Os custos de processo relacionados a cromatização ao processo de SAM são, portanto, similares. Apesar do custo dos produtos químicos usados no processo SAM ser mais elevado, a redução de custo gerada por maior tempo de vida da unidade de água deionizada disponível no processo, menor consumo de água, menor custo do tratamento de efluentes, e isenção de metais em soluções, o que gera menor custo na destinação final dos resíduos, tornam o processo SAM um processo competitivo frente à cromatização.

Além da resistência à corrosão ser similar ao obtido pelo processo de cromatização, o processo SAM possui a vantagem de não interferir no aspecto superficial do substrato tratado, o que o torna excelente candidato para substituição de cromatização. Uma das aplicações do processo SAM é para o tratamento de rodas polidas de alumínio, obtendo-se rodas sem perda do brilho, o que não ocorre no processo de cromatização.

Apesar de seu uso industrial, as informações disponíveis na literatura sobre o mecanismo de ação das moléculas auto-organizáveis e a proteção conferida ao substrato tratado são escassas. Os corpos-de-prova tratados pelo processo SAM são industrialmente submetidos a ensaios de corrosão acelerada como forma rápida de comparar a eficiência de tratamentos entre si. Entretanto, informações sobre o mecanismo de formação e de proteção oferecidos por estas moléculas são quase inexistentes na literatura.

Os objetivos deste estudo são: (a) avaliar a real possibilidade de substituição da “cromatização” pelo processo “SAM”, visando futura utilização para preparação de peças de ligas de alumínio de uso no mercado brasileiro; (b) investigar a influência do pré-tratamento da superfície da liga AA5052H32 como preparação para aplicação de SAM no desempenho frente à corrosão, e, (c) investigar o comportamento eletroquímico dos corpos-de-prova tratados pelo processo SAM visando uma melhor compreensão dos mecanismos de atuação deste.

### O ALUMÍNIO E SUAS PROPRIEDADES

O alumínio é classificado como um metal leve sendo a sua densidade média de 2,7 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a densidade do aço-carbono e a do cobre é de 7,83 e 8,93 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. O alumínio resiste à oxidação contínua, o que não ocorre com os aços comuns. A superfície do alumínio quando exposta a atmosfera, combina-se com o oxigênio, formando um filme de óxido de alumínio aderente ao substrato que dificulta a continuação da oxidação do mesmo. A camada de óxido gerada possui alta aderência e, uma vez eliminada da superfície, por exemplo, por dano à película, é imediatamente reparada, formando novamente a fina, aderente e incolor camada de óxido de alumínio.

A grande variedade de propriedades mecânicas e físicas, que podem ser obtidas com o alumínio e suas ligas, justifica o fato de haver mais de 300 ligas reconhecidas e outras centenas de ligas especiais desenvolvidas de acordo com a necessidade do cliente. As propriedades que o tornam um metal econômico e atraente devido a uma grande variedade de aplicações são: (a) aparência, (b) baixa densidade, (c) propriedades físicas, (d) propriedades mecânicas das suas ligas, e (e) resistência à corrosão. As ligas de alumínio na forma de chapas podem ser divididas de acordo com o elemento de liga principal, sendo classificadas pela “Aluminum Association – USA” por séries, conforme descrito na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Principais séries de alumínio e algumas de suas características [DAVIS 1993].**

Série	Características
1xxx	Alumínio sem elemento ligante, também conhecido como alumínio de pureza industrial, sendo utilizado principalmente pelas para indústrias química e elétrica. Esta série é caracterizada por sua excelente resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elétrica. Nesta família, o ferro (Fe) e o silício (Si) são os principais contaminantes.
2xxx	Nesta série o elemento cobre (Cu) é o principal ligante. E em algumas ligas o elemento magnésio pode ser utilizado como segundo ligante. Não se tem tão boa resistência frente à corrosão como a de outras séries, entretanto, devido às propriedades mecânicas, esta série é amplamente utilizada na indústria aeroespacial, rodas e suspensões de caminhões.
3xxx	Nesta série o elemento manganês (Mn) é o principal ligante sendo utilizado ao redor de 1,5% (em massa). Esta série possui resistência superior em 20 % (em média) à ligas da série 1xxx. As ligas 3003, 3004 e 3105 são utilizadas em indústrias de latas, utensílios de cozinha e tanques de estocagem.
4xxx	O principal elemento de liga, nesta série, é o silício (Si), que é usado em concentrações médias de 12%, visando diminuir o ponto de fusão e, por esta razão, estas ligas são muito utilizadas em arames de solda.
5xxx	O elemento de liga mais importante desta série é o magnésio que é utilizado para aumentar a dureza. O magnésio possui maior eficiência em relação ao manganês para esta função, sendo que 0,8% de magnésio equivale a 1,25 % de manganês para aumentar a dureza. Ligas pertencentes a esta série possuem boa soldabilidade e boa resistência à corrosão em atmosferas marinhas.
6xxx	Os principais elementos de liga desta série são o silício (Si) e o magnésio (Mg), que são adicionados em proporções aproximadas para ocorrer a formação de $Mg_2Si$ . Chapas de alumínio desta liga são bastante empregadas na área de reatores nucleares e também na indústria automotiva.
7xxx	Zinco (Zn) em concentrações de 1% a 8%, em conjunto com pequenas quantidades de cobre e cromo, são os elementos ligantes desta série, que é muito utilizada na indústria aeroespacial.

## 2.1 Comportamento do alumínio frente à corrosão

A causa básica da corrosão é a condição termodinâmica instável dos metais que tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, ou outros compostos. Dessa maneira, a corrosão é um processo natural e, geralmente, indesejável.

O alumínio possui alta resistência à corrosão em alguns ambientes devido ao seu óxido ter alta aderência ao substrato e, mesmo quando rompido ou danificado, ser reconstituído quase imediatamente. O filme de óxido formado na superfície do alumínio é da ordem de 10 angstroms, entretanto, mesmo nesta pequena espessura, proporciona proteção frente à corrosão. A camada de óxido de alumínio constituída de duas subcamadas, uma mais interna e outra externa. A subcamada mais interna é amorfa e compacta e sua espessura varia de acordo com a temperatura do ambiente. A subcamada mais externa possui maior espessura e, também, maior permeabilidade, sendo constituída de óxidos hidratados [Davis, 1993].

A reação de estabilidade do óxido de alumínio em meios aquosos pode ser indicada no diagrama de Pourbaix. A Figura 2.1 mostra o diagrama de Pourbaix simplificado para o alumínio, onde se observa que a formação de óxidos ocorre em meios de pH entre 4 e 8,5. Convém citar que fora da região de passivação do alumínio pode sofrer oxidação em solução aquosa, pois o seu óxido possui alta solubilidade em diversos meios ácidos e alcalinos. Entretanto, existem casos onde o alumínio não sofre oxidação, mesmo fora da região passiva, devido à insolubilidade da camada de óxido no meio em questão, ou quando a camada de óxido é mantida devido à natureza oxidante da solução. Mesmo na região passiva, pode ocorrer corrosão de forma localizada, geralmente por formação de pites.

O tipo de corrosão mais freqüente em alumínio, em especial em atmosfera contaminada com cloretos, é a corrosão por pites, principalmente em ligas contendo cobre

como elemento de liga. Entretanto, estas ligas são raramente utilizadas para exposição atmosférica sem tratamento prévio.

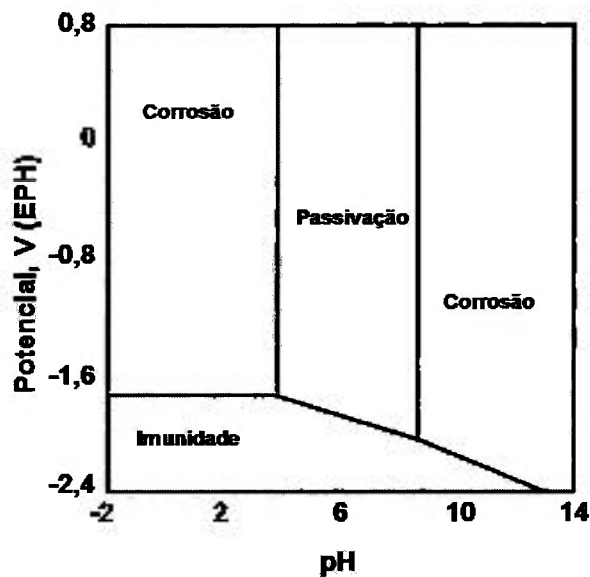


Figura 2.1 – Diagrama de Pourbaix simplificado para alumínio a 25°C (75°F). Valores de potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Estudos realizados sobre o comportamento de corrosão de ligas de alumínio [SOWINSKI et all 1982, PELENSKY et all 1976, WALTON et all 1953, BINGER et all 1953, McGEARY et all 1967], incluem medidas de profundidade de pite, pontos de mínimo e máximo de penetração do pite, e mesmo perda de massa. Entretanto, medidas de perda de massa podem levar a resultados de significado limitado, uma vez que geralmente ocorre corrosão por pite enquanto a maior parte da superfície do alumínio pode permanecer intacta por anos.

Um aspecto muito importante relativo ao alumínio e suas ligas é a diminuição da taxa de penetração do ataque corrosivo em função do tempo de exposição [SOWINSKI et all 1982]. Foi observado que taxas iniciais de penetração do pite de 0,1 mm/ano reduzem-se, em período

de seis meses a dois anos, para valores de 0,003 mm/ano a 0,008 mm/ano [McGEARY et all 1967].

Em estudo comparativo com outros metais [MATTSEN et all 1968] a liga 1100-H14, apresentou maior resistência à corrosão do que: (a) cobre, 99,9% de pureza, (b) zinco, 98,9% de pureza, e, (c) chumbo, 99,92% de pureza, em praticamente todas as atmosferas testadas (industrial, árida, litorânea e rural). Observou-se que mesmo em ambientes de maior agressividade, o alumínio possui uma taxa de corrosão no mínimo 1,5 vezes menor do que a do cobre, e bem menor quando comparada com a do zinco. Em atmosfera árida e rural, o alumínio apresentou menor taxa de corrosão que o chumbo e, em atmosfera litorânea e industrial, apresentou maior taxa de corrosão comparada com a do chumbo [MATTSEN et all 1968]. A taxa de corrosão foi determinada por perda de massa, assumindo corrosão uniforme para todos os metais. Entretanto, para meios de alta agressividade, como atmosfera litorânea, por exemplo, o alumínio e suas ligas são altamente susceptíveis à corrosão por pite, o que leva à estimativa de baixas taxas de corrosão quando avaliada apenas a diferença de massa.

Em estudo para avaliar a resistência à corrosão atmosférica de vários metais não ferrosos, entre eles o alumínio e suas ligas, utilizando áreas cobertas e expostas na atmosfera de Cuba [MENDOZA et all 2000], foi constatado que os principais poluentes corrosivos atmosféricos, naquela atmosfera são o CO, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>. Foi observado também que os corpos-de-prova, expostos em áreas descobertas apresentaram menor incidência de corrosão por pites, ao se comparar com os expostos em áreas cobertas ou em locais com baixo índice pluviométrico. Os corpos-de-prova expostos em ambientes externos, ao receberem a chuva, sofrem um enxágüe na superfície, que remove os contaminantes existentes, responsáveis pela corrosão por pites. Os depósitos de poeira na superfície promovem maior ataque ao substrato, uma vez que a poeira absorve gases nitrosos e cloro [MENDOZA et all 2000].

### **2.1.1 Elementos de liga comuns na série 5000**

A adição de elementos de liga ao alumínio torna-se necessária para obtenção de propriedades desejadas, como por exemplo, resistência mecânica. Entretanto, a característica eletroquímica do substrato, também, é alterada em função da quantidade e do tipo de elemento de liga adicionado. O alumínio, entretanto, é um metal altamente reativo, e a sua resistência à corrosão está relacionada principalmente com a propriedade do filme de óxido formado na superfície, o qual possui alta aderência e se reconstitui imediatamente após ser danificado. Embora, existam algumas impurezas ou elementos de ligas que praticamente não interferem na resistência à corrosão, existem outros que interferem significativamente [Davis 1993].

As ligas de alumínio da série 5000 apresentam como elementos ligantes o magnésio, o manganês e o cromo. Estas ligas possuem alta resistência à corrosão, razão pela qual são muitas empregadas em aplicações para exposição a ambientes litorâneos. Quando o teor de magnésio nestas ligas é tal que ocorre a precipitação de  $Al_8Mg_6$  de forma uniforme, tal liga é mais resistente à corrosão em soluções salinas ou alcalinas, como carbonatos de sódio e aminas. Em ligas da série 5000, tal como a liga 5052, que contém cromo, pode ocorrer a precipitação de  $Al_{12}Mg_2Cr$  como precipitado sub-microscópico [Davis 1993].

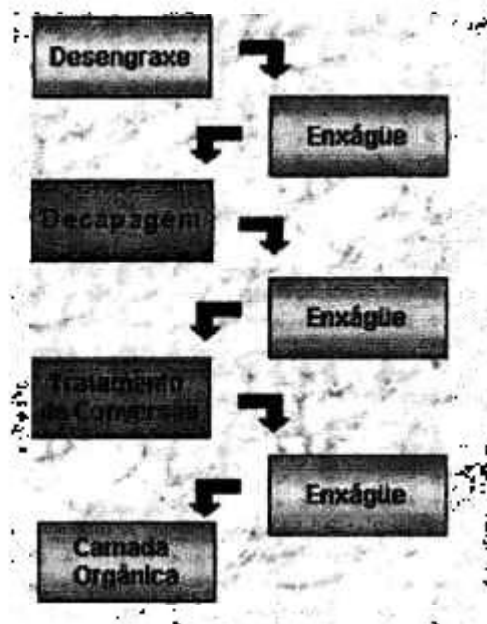
### **2.2 Preparação da superfície de alumínio e suas ligas para aplicação de revestimentos orgânicos**

A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora / promotora de adesão, entre o metal e o meio corrosivo. Essas camadas protetoras são de formação natural ou artificial e, em alguns casos, simultânea (natural e artificial), e podem atuar apenas como promotoras de aderência entre o substrato e a camada orgânica

(tinta), ou promover a inibição do mecanismo de oxidação do metal. Pode-se afirmar que não existe um tratamento de preparação de superfícies metálicas de caráter universal. São diversas as variáveis, o tipo da liga, o seu uso final, condições econômicas, além da quantidade e qualidade das impurezas ou sujidades, a serem removidas da superfície antes do tratamento. Uma forma de combater, ou melhor, atenuar a tendência termodinâmica dos metais a corroerem, é através do tratamento das suas superfícies como, por exemplo, tratamento de conversão.

A preparação da superfície das ligas de alumínio para aplicação de revestimentos orgânicos apresenta similaridade, sendo um processo característico exibido no fluxograma na Figura 2.2. Qualquer processo de tratamento de superfície, conforme relatado antes, possui sua performance relacionada com a qualidade da superfície prévia ao tratamento. Os estágios de desengraxe, remoção de sujidades oleosas, decapagem, remoção de óxidos e ativação da superfície, bem como os estágios de lavagem que precedem o estágio de tratamento de conversão, possuem influência significativa na qualidade final da camada depositada. A eficiência destas camadas protetoras depende, portanto, do preparo prévio da superfície. Superfícies limpas, livres de óxidos, graxas e sujidades diversas, geralmente, apresentam melhor desempenho frente à corrosão, devido à formação de camadas mais homogêneas na superfície metálica [REIS et al 2000, CAMPESTRINI et al 2001, LOWENHEIM et al 1978, EPPENSTEINER et al 2001, ITA 2000, REIS et al 1999].

Em seguida, serão apresentadas de forma breve, cada estágio que precede o tratamento de conversão e de revestimento com camadas orgânicas. O estágio de aplicação da camada de conversão será apresentado genericamente como “Tratamento de Conversão”, pois os processos de cromatização e de SAM serão abordados com maiores detalhes nos capítulos 3 e 4.



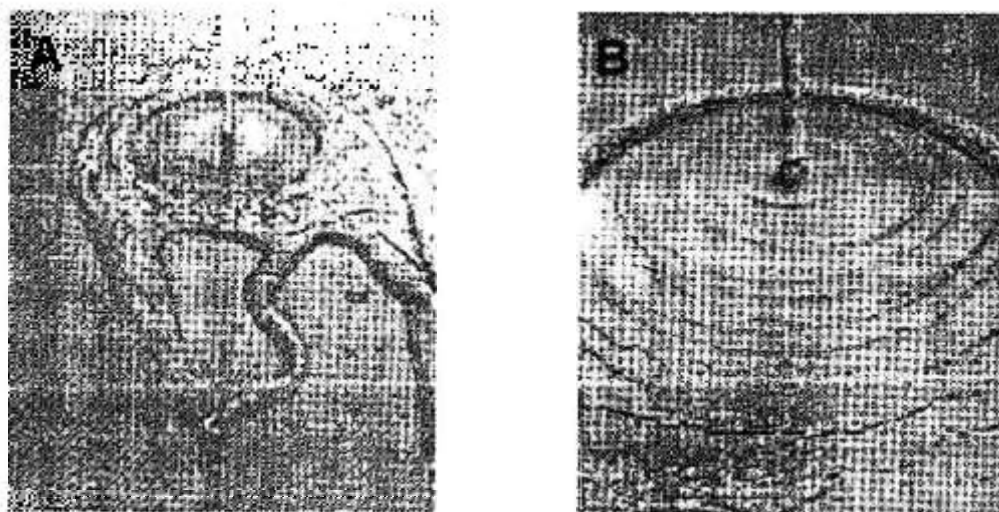
**Figura 2.2 – Processo típico de preparo da superfície de alumínio e suas ligas para pintura.**

### **2.2.1 Desengraxe alcalino**

O desengraxe alcalino visa a eliminação de sujidades orgânicas, tais como óleos, graxas, ceras, resto de pastas, entre outros resíduos, e sujidades inorgânicas, como cavacos ou mesmo sais [REIS et al 1999]. Estas sujeiras são retiradas com auxílio de emulsionantes e/ou absorventes que, além de limpar, retêm a sujidade para que ela não retorne à peça. Os compostos chamados de "superficialmente ativos" (surfactantes) causam melhor umectação e emulsão das gotas de óleo ou graxas retiradas das peças [SPRING 1974 (a), SPRING 1974 (b), REIS et al 1999].

A ação dos desengraxantes alcalinos depende do pH da solução, de sua composição química de álcali ativo e de sua capacidade umectante e emulsionante. Se o metal for bem desengraxado, ao ser lavado, deve aparecer um filme contínuo e uniforme de água sobre a superfície metálica, conforme ilustrado na Figura 2.3 B. Na Figura 2.3 A, por sua vez, se

observa uma superfície mal desengraxada [REIS et all 1999]. A quebra do filme de água é ocasionada pela presença de óleo na superfície, o qual não possui afinidade com a água. Uma vez removido todo o óleo, uma monocamada de surfactantes pode ser formada, de difícil remoção da superfície, que permite o fluxo de água na superfície do metal. Porém, o desengraxante alcalino não tem a função única de remover óleo e gorduras. Algumas composições químicas são balanceadas para que o desengraxante tenha ação na remoção da camada de óxido de alumínio superficial. A composição de um banho de desengraxe é dividida em duas partes, uma inorgânica, constituída de sais alcalinos e alguns inibidores, e outra orgânica, constituída de surfactantes.



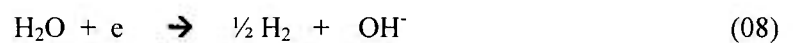
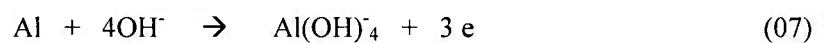
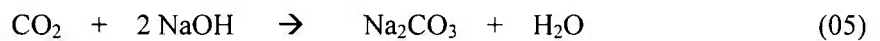
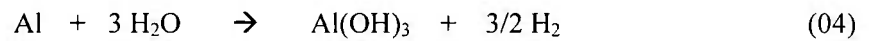
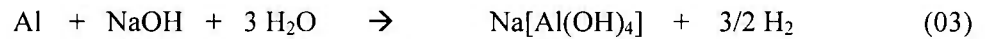
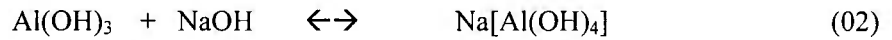
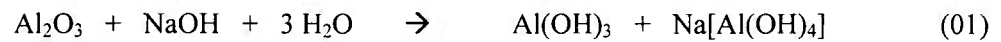
**Figura 2.3 – Teste de cortina d’água (water break test), (a) superfície mal desengraxada e (b) superfície bem desengraxada [Chemetall GmbH, Reis et all 1999].**

A parte inorgânica é composta, geralmente, de silicatos, boratos, gluconatos, carbonatos, hidróxidos e fosfatos [SPRING et all 1974 (b), REIS et all 1999]. Os sais inorgânicos contidos no desengraxante influenciam diretamente o pH do banho. Para o desengraxe do metal, deve-se usar produto cujo pH não resulte no ataque do metal tratado. As influências do pH e de alguns sais inorgânicos minimizam ou acentuam o ataque do metal-

base. Os desengraxantes para alumínio podem ser divididos em dois grupos, a saber: (a) desengraxante contendo inibidores, evitando o ataque do substrato e (b) desengraxantes que promovem um leve ataque ao substrato, conforme indicado nas reações 1 a 6. Nota-se que após a remoção de óleo da superfície, por surfactantes e agitação, ocorre uma remoção do óxido da superfície (reações 1 e 2) e o ataque do substrato (reações 3 e 4). Em sistemas por aspersão, a solução em contato com o ar, propicia a ocorrência da reação 5 e, após, ataque do óxido de alumínio pelo produto formado (reação 6) poderá ocorrer. O alumínio em soluções alcalinas sofre corrosão formando aluminatos. A velocidade da reação e o mecanismo de reação nestas soluções dependem basicamente de fatores como concentração de eletrólito, temperatura e tempo de exposição. A dissolução do alumínio é dependente do pH da solução e do teor de aluminato dissolvido [ARMSTRONG et all 1996, CHU et all 1991, DOCHE et all 1999].

O alumínio e suas ligas, quando expostos a meios de média alcalinidade (pH entre 8 e 10), apresentam baixas taxas de corrosão. Entretanto, quando expostos a soluções com pH acima de 10 apresentam altas taxas de corrosão [ARMSTRONG et all 1996, CHU et all 1991, DOCHE et all 1999]. Nestes meios são admitidas as reações anódicas e catódicas totais (equações 7 e 8, respectivamente) sendo que a corrente anódica não aumenta exponencialmente em função do aumento do potencial, como é freqüentemente observado para outros metais [ARMSTRONG et all 1996].

Desengraxantes industriais, geralmente, são formulados para trabalhar com valores de pH entre 8 e 12, sendo que o pH da solução dependerá da finalidade desejada, especialmente no caso de desengraxe de alumínio e suas ligas. Para desengraxe onde não se deseja ataque ao substrato, a solução será formulada de tal modo que apresente pH próximo de 10, entretanto se o objetivo for desengraxantes do tipo fosqueantes, deverão ser formuladas soluções com pH acima de 11.

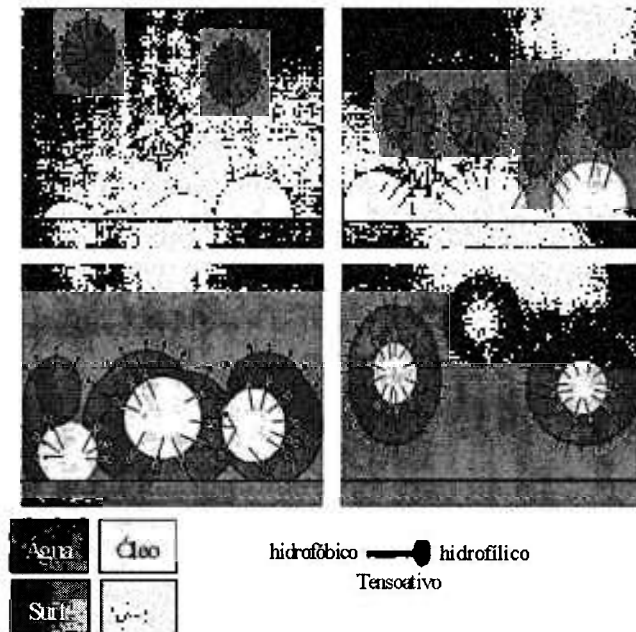


Surfactantes são moléculas com uma parte hidrofóbica e outra parte hidrofílica. Esta característica promove a possibilidade de atuação em superfícies diferentes, como por exemplo, solubilidade de uma extremidade em água e da outra extremidade em óleo [SCHUKIN et all, JÖNSSON et all, RIMLINGER 1969]. Em sistemas de desengraxe, o tensoativo se aproxima do óleo e o envolve. Posteriormente, o surfactante lentamente adere sua parte hidrofóbica na gotícula de óleo, formando miscelas. Em seguida, desprende o óleo da superfície estabilizando-o em solução, conforme é ilustrado na Figura 2.4.

### 2.2.2 Decapagem

O ataque ácido, anterior ao estágio de tratamento de conversão, se realiza com a finalidade de promover: (a) remoção de óxidos da superfície, (b) ativação do substrato e, (c) homogeneização superficial da amostra. Várias soluções ácidas podem ser utilizadas para esta finalidade, dependendo do metal a ser tratado, como por exemplo, ácido clorídrico em conjunto com inibidores de corrosão para aço-carbono, para a remoção de óxidos, ou a utilização de ácido sulfúrico com inibidores [Rausch 1990, Lorin 1974], para homogeneização

e ativação do substrato pela remoção de carepas, provenientes do tratamento térmico do aço-carbono.



**Figura 2.4 – Mecanismo de ação do surfactante em solução de desengraxe [Chemetall GmbH].**

No caso do alumínio e suas ligas o ataque superficial, visando a remoção de heterogeneidades da superfície, bem como remoção de partículas de segunda fase do alumínio e suas ligas, geralmente, se utilizam soluções de ácido nítrico ou sulfúrico com adição de ácido fluorídrico. Entretanto, devido à grande variação de ligas disponíveis e seus diversos usos, existe uma grande quantidade de soluções que podem ser utilizadas para o ataque do alumínio e suas ligas, sendo algumas soluções ácidas e outras alcalinas. A Tabela 2.2 exibe as combinações usuais e a finalidade principal de cada solução para o ataque do alumínio e suas ligas, anteriores ao processo de aplicação de tintas e vernizes [Chemetall GmbH].

Estudos [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b)] demonstram que substratos tratados em banhos ácidos, com mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico,

removem partículas de precipitados, como silício, por exemplo. Se esta superfície for posteriormente cromatizada, uma camada de cromato mais uniforme e mais resistente frente à corrosão será obtida.

### **2.2.3 Águas de Enxágüe**

Um processo de tratamento de superfície, seja ele qual for, é constituído por diversos estágios, conforme indicado na Figura 2.2 e, portanto, é essencial que os estágios de enxágüe, para a eliminação de resíduos dos estágios anteriores, possuam dimensionamento adequado ao processo. Se o processo possuir deficiência nos estágios de enxágüe, poderá ocorrer não apenas arraste desnecessário de produtos químicos para o estágio seguinte, mas também ocasionar formação de resíduos em excesso, altos consumos, menor vida útil do estágio e, geralmente, ocasionar problemas de qualidade final do processo [Reis 2002, Reis 2003]. O estágio de enxágüe posterior ao estágio de desengraxe e ao de decapagem pode ser realizado com água industrial. Entretanto, para o enxágüe final das peças, ou em outros casos específicos, para o enxágüe anterior ao tratamento de conversão ou ao processo com SAM, deve-se utilizar água deionizada, visando uma menor contaminação e uma melhor qualidade final do processo.

### **2.2.4 Tratamento de conversão para o alumínio e suas ligas**

Embora a fina e aderente camada de óxido de alumínio protejam o metal em meios com baixa agressividade [Mendoza 2000, Dasquet 2000], evitando a oxidação contínua, em atmosferas de alta agressividade, tais como atmosferas industriais, esta camada de óxido não garante proteção por longos períodos. Com a finalidade de aumentar a proteção do substrato em atmosferas mais agressivas, os substratos necessitam ser recoberto com revestimentos

orgânicos (tintas), sendo previamente tratados para formação de camadas de conversão ou promotores de aderência, com a finalidade de inibir a formação de produtos de corrosão e, por conseqüência, evitar a delaminação da tinta [Funke 1985, Jin et all 1985, Wiggle et all 1968].

**Tabela 2.2 – Características das soluções de decapagem do alumínio e suas ligas [Chemetall GmbH]**

Solução	Concentração	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Características
NaOH	(5 – 10) % de NaOH	50 – 70	1 – 2	Propósitos gerais, não deve exceder a 70° C.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 3% NaCl (máximo)	50 – 80	5 – 15	Ataque uniforme causando superfície clara, sensível a marcas de dedo.
NaOH + NaF	5% NaOH 4% NaF	90	2 – 5	Superfície obtida possui boa reflexão de luz, calor e radiação UV.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(3 – 5) % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	2 – 10	Ataque uniforme e brando.
HNO <sub>3</sub>	3% HNO <sub>3</sub>	80	2 – 10	Alumínio com pureza superior a 99,5% de alumínio.
HNO <sub>3</sub> + HF	4 partes de HNO <sub>3</sub> (55%) + 1 parte de HF (70%)	20 – 30	1	Usado para alumínio puro e para ligas de alumínio com teor de silício superior a 0,8%.
HNO <sub>3</sub> + HF	98 % HNO <sub>3</sub> (65%) 2 % HF (40%)	20 – 30	1	Para remoção da camada de óxido antes do desengraxe químico.
HNO <sub>3</sub> + HF	(4 – 8) partes de HNO <sub>3</sub> (65%) 1 parte de HF (40%)	20 – 30	até 5	Para ligas de alumínio com silício após ataque em soda caustica (01) para remover fuligem da superfície. <sup>1</sup>
HNO <sub>3</sub> + NaF	1 parte de HNO <sub>3</sub> (65%) 1 parte de solução saturada de NaF	20 – 30	até 5	Para alumínio puro após ataque em soda caustica (01) para remover fuligem da superfície.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% HF 70%	20 – 30	1 – 5	Ataque brando utilizado para remoção de camada de óxido espessa.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub>	130 g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%) 60 g/l de (NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub>	15 – 25	10 – 20	Ataque brando utilizado para remoção de camada de óxido pouco espessa.

\* solução quando aquecida pode gerar gases nitrosos

**Tabela 2.3 - Vantagens e desvantagens dos tratamentos do substrato alumínio e suas ligas prévios a aplicação de revestimentos orgânicos (tintas).**

Processo	Vantagem	Desvantagem
Cromatização	(a) Alta resistência à corrosão	(a) Altamente tóxico
Fosfatização	(a) Boa resistência à corrosão	(a) Alto teor de resíduos no processo. (b) Solução rica em metais, como zinco, níquel e manganês. (c) Processo sensível para tratamento misto (alumínio / aço).
Passivação por solução à base de Zr / Ti	(a) Média resistência à corrosão	(a) Alto teor de fluoreto. (b) Solução rica em zircônio e titânio.
SAM	(a) Índícios de resistência à corrosão equivalente à cromatização. (a) Isento de metais (b) Mono camada depositada	(a) Tolerância baixa ao nível de contaminação dos banhos utilizados no pré-tratamento.

Muitos pré-tratamentos são baseados na reação entre a superfície metálica e solução específica, produzindo uma camada de conversão. Industrialmente, para o tratamento de alumínio e suas ligas são utilizados, em grande escala, processos à base de compostos de cromo. Apesar da alta proteção proporcionada [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b), Osborne 2001], a toxicidade associada a este processo gera a necessidade do desenvolvimento de processos isentos de compostos de cromo. Atualmente novos processos, isentos de cromo, estão sendo investigados como, por exemplo, fosfatização do alumínio e suas ligas [Rausch 1990, Lorin 1974], passivação à base de sais de titânio [Fedrizzi et al 1997], ceratização [Palomino 2004] e a utilização do processo SAM (*"Self Assembly Molecules"*), como promotor de aderência entre o substrato e a camada orgânica de polímero [Maege et al

1998, Ulman 1991]. A Tabela 2.3 apresenta uma breve comparação entre as vantagens e desvantagens dos vários tratamentos superficiais que podem ser adotados previamente à aplicação de tintas em alumínio e suas ligas.

### **2.2.5 Revestimentos de tinta para prevenção da corrosão metálica**

Películas de tintas quando aplicadas como revestimento contra a corrosão podem agir de três modos: (a) como barreira, retardando o contato de eletrólitos agressivos com o substrato, (b) por inibição, interferindo com o processo eletroquímico de corrosão, e (c) por meio de ação sacrificial, quando as tintas são consumidas preferencialmente em relação ao substrato. A eficiência da proteção frente à corrosão, de forma geral, será proporcional ao número de defeitos e falhas na película de tinta, sendo que, quanto menor o número de falhas e mais isolante for a película, maior será a proteção efetiva associada [Attwood 1992]. Além da impermeabilidade da camada de tinta, outros fatores tais como aderência ao substrato e flexibilidade da película, influenciam na proteção frente à corrosão dos substratos.

Recentemente, o uso de processos de pintura com tecnologia “tinta em pó” proporcionam alto rendimento de aplicação e alta resistência à corrosão do material revestido. Geralmente tintas em pó são aplicadas pela indústria atual, por pulverização eletrostática, onde, o substrato recebe o revestimento de tinta pulverizado, utilizando-se tensão que varia entre 20 kV e 90 kV. A cura ocorre em estufas com circulação de ar e em temperaturas de 170°C a 250°C, dependendo do tipo de tinta e do substrato. O aquecimento possui a finalidade de promover a fusão do pó, proporcionando seu alastramento na peça, e posterior polimerização.

As vantagens econômica e ecológica da tinta em pó se devem ao fato que o excesso de tinta aplicado na cabine de pintura pode ser recuperado, sendo o pó em excesso recolhido, através de sistemas de exaustão e, posteriormente, peneirado. A tinta recuperada é geralmente

utilizada para recobrimento de áreas internas das peças. Outra vantagem da aplicação de tintas em pó deve-se à formulação do produto não conter compostos orgânicos voláteis, o que proporciona maior segurança de aplicação ao operador e, também, menor contaminação da atmosfera [Epristinta].

### **CROMATIZAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTOS DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS PARA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO**

Com a atual necessidade de substituição do processo de cromatização, em escala industrial, foram iniciadas pesquisas de processos alternativos. Neste capítulo, é apresentada uma breve revisão dos processos de cromatização.

#### **3.1 Cromatização de alumínio e suas ligas**

O processo de cromatização produz uma camada de conversão composta por cromatos (trióxido de cromo e óxido misto de cromo e metal base). Entende-se por tratamento de conversão a reação química ou eletroquímica do metal com o meio, formando em sua superfície uma camada com propriedade de maior proteção frente à corrosão em relação ao metal base. No caso do alumínio e suas ligas a formação de camada de cromato quando o alumínio é imerso em uma solução própria para tratamento de cromatização.

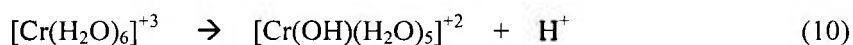
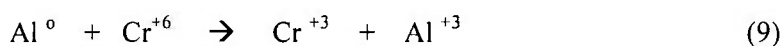
A camada formada tem o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e melhorar a aderência da tinta ao substrato. Recobrimentos de camada de conversão de cromatos são aplicados em vários substratos, entre eles o alumínio e suas ligas (substrato em estudo), sendo que a finalidade principal é preparar o metal para receber a camada orgânica especificamente tintas, promovendo a melhor aderência destas. A excelente performance exibida por este revestimento se explica devido à quantidade extra de cromo hexavalente na camada. Este cromo hexavalente reage com o metal formando produtos de corrosão, compostos de óxido misto de cromo III e alumínio III, que protegem o substrato formando uma barreira entre o

metal e o meio [Osborne 2001]. Existem três classes de cromatização em alumínio, que podem ser distinguidas pelo aspecto da camada formada, a saber [Lowenheim 1978]:

- (a) Classe 1: camada constituída de cromato amorfo, de coloração desde levemente azulada ao verde escuro, sendo esta camada a de maior resistência à corrosão dentre os três tipos de camadas de cromato. A camada formada altera as características de condutividade elétrica da superfície. Esta classe pode ser empregada em peças de refrigeração, telhas metálicas, perfis, divisórias de ambientes, entre outras. A espessura destas camadas pode variar de 0,10  $\mu\text{m}$  a 0,40  $\mu\text{m}$ .
- (b) Classe 2: camada constituída de cromato amorfo de coloração desde dourada ao bronze claro. A coloração se deve à presença de cromo hexavalente na superfície. Pode ser empregada em componentes eletrônicos, estruturas e corpos de aeronaves, janelas, telhas metálicas, antenas de rádio e televisão, pintadas ou não, melhorando sempre a proteção anticorrosiva. A espessura deste tipo de revestimento pode variar de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,10  $\mu\text{m}$ .
- (c) Classe 3: camada constituída de cromato amorfo, que não altera a coloração e o aspecto natural do substrato, e melhora a resistência anticorrosiva, oferecendo excelente base para a aderência de tintas transparentes, porém menos resistente à corrosão comparada com a camada tipo classe 2. A camada formada não altera as características de condutividade elétrica da superfície. Podem ser empregadas em diversas aplicações, como em venezianas, caixilhos, portas divisórias, rodas automotivas, ou componentes móveis de escritório e residências. A espessura do revestimento pode variar de 0,01  $\mu\text{m}$  a 0,05  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Mecanismos de formação da camada de cromato

O mecanismo de formação da camada de cromato está associado com diversos fatores, tais como temperatura, tempo, pH e principalmente qualidade do substrato. A seqüência de reações se inicia com uma oxiredução entre o cromo VI e o alumínio metálico, conforme indicado na equação 9. Dependendo das condições, como concentração e pH, estes íons irão se hidrolisar e condensar na superfície na forma de óxidos hidratados ou hidróxidos. A hidrólise do cromo III é representada na equação 10.



A influência das impurezas do substrato na formação de cromato foi previamente estudada [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b)]. Segundo a literatura [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b)], a melhor homogeneidade da camada de cromato e, por conseqüência, o menor número de falhas, estão relacionados com a qualidade superficial do substrato. A presença de partículas de segunda fase na superfície resulta em camadas mais heterogêneas e com grande quantidade de falhas, ocorrendo primeiro o depósito de pequenas partículas de hidróxido de cromo, seguido pela posterior formação da camada, enquanto que para corpos-de-prova com ataque prévio para remoção das partículas de segunda fase, ocorre a formação de camada de cromato de forma homogênea, mesmo para curtos tempos de imersão [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b)]. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) demonstraram melhor resistência à corrosão para corpos-de-prova submetidos previamente a ataque ácido para remoção de partículas de segunda fase, comparativamente aos apenas cromatizados, tanto em soluções de média como

nas de alta agressividade. Observação microscópica da secção transversal dos corpos-de-prova cromatizados mostrou que ambos os processos geram camadas duplas, compostas por uma fina camada compacta, na região mais interna, e camada porosa e mais espessa, mais externa.

Quanto mais puro for o substrato da liga de alumínio, maior será a homogeneidade da camada de cromato e, conseqüentemente, maior a resistência à corrosão. Além das características do substrato, a qualidade da camada de cromato pode ser influenciada por outros fatores, tais como pH, temperatura, tempo de tratamento na solução cromatizante e secagem. O pH da solução e o tempo de imersão nesta têm influência na estrutura, na espessura e peso da camada de cromato depositada. A espessura e peso da camada de cromato depositada são importantes para resistência à corrosão e aderência da tinta ao substrato. Em soluções cromatizantes com valores de pH abaixo de 1,6 não foi obtido filme homogêneo, entretanto o substrato apresentava pequenas coberturas por partículas desconetadas, possivelmente pequenas gotículas de hidróxido de cromo III. Em soluções com pH acima de 1,6 inicia-se a formação de um filme homogêneo, obtendo-se camadas com melhor desempenho em soluções de cromatização de pH 1,8. Já para soluções com pH acima de 1,8 a espessura e peso da camada de cromato diminuem.

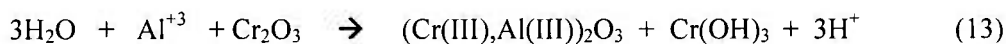
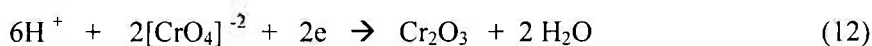
A formação da camada de cromato pode ser afetada por contaminantes da solução que podem prejudicar a deposição, além de promover a formação de uma camada mais porosa, e com menor resistência à corrosão, ou menor aderência ao substrato e, conseqüentemente, da camada de tinta ao substrato. A porosidade pode ser aumentada em função da rapidez da secagem, que influencia o número e tipo de fissuras formados na camada. Fissuras na camada de cromato promovem a adesão entre a camada orgânica e o substrato, além de promoverem a mobilidade dos íons de cromo hexavalente que atuam no mecanismo de proteção, quando ocorre exposição ou oxidação do substrato.

### 3.3 Proteção frente à corrosão devido à camada de cromato

A cromatização é largamente utilizada industrialmente, e diversos estudos são conduzidos para entender o mecanismo de proteção proporcionado pelo cromato. A grande vantagem do cromato é a variação de propriedade dos íons de cromo, uma vez que os íons de cromo VI possuem boa solubilidade, enquanto a forma reduzida destes, o cromo III, possui baixa solubilidade, e seus precipitados são geralmente insolúveis e aderentes aos substratos.

A presença de cromo hexavalente residual livre na camada de cromato confere maior proteção frente à corrosão. Kending e colaboradores propõem que o cromo hexavalente residual age como inibidor de corrosão, retardando as reações catódicas, e que sua presença na camada porosa reduz a susceptibilidade ao ataque por cloretos [Kending et al 2001].

No processo de cromatização, quando o metal base é oxidado, o cromato é reduzido, formando produtos de corrosão insolúveis, que precipitam na superfície e atuam como barreira, (conforme demonstrado nas equações 11 a 13). Na reação 13 tem-se a substituição de parte do cromo por alumínio, formando o óxido misto de cromo e alumínio. Nota-se que, além da formação de óxido misto de cromo e alumínio, tem-se a formação de hidróxido de cromo III. Conforme constatado em trabalhos anteriores [Campestrini et al 2001(a), Campestrini et al 2001(b)], o hidróxido de cromo III, precipita na área catódica, favorecendo a formação da camada de cromato e/ou a regeneração parcial desta camada.



A cromatização, além de proporcionar o mecanismo de proteção pelo cromo residual [Campestrini 2001(a), Osborne 2001], promove a aderência entre a camada de tinta e o substrato. Mesmo quando o filme orgânico é danificado, a camada de conversão de cromato, promove proteção devido ao cromo hexavalente residual [Campestrini 2001(a), Campestrini 2001(b), Kending 2001, Eppensteiner 1999, Ita 2000].

O processo de cromatização é rápido, geralmente ocorre em temperatura ambiente e possui baixo custo de operação. Estes fatores, associados com as propriedades de excelente proteção frente à corrosão, dificultam grandemente a substituição deste processo por outros processos isentos de cromo com características equivalentes.

### **3.4 Estágio de Secagem**

Vários fatores influenciam durante o estágio de secagem como, por exemplo, espessura da camada de cromato, tempo de aquecimento, temperatura e umidade relativa. Os filmes gelatinosos de cromato, quando secos lentamente, endurecem ou se tornam hidrofóbicos e resistentes à abrasão. Esta secagem, quando realizada em temperaturas abaixo de 65°C, é benéfica, conforme proposto por alguns autores [Eppensteiner 1999]. O processo de secagem excessiva, principalmente em temperaturas superiores a 65°C, produz desidratação excessiva da camada de cromato, gerando perda da resistência frente à corrosão. Aquecimentos prolongados da camada de cromato, especialmente em temperaturas acima de 65°C, podem diminuir drasticamente a sua resistência à corrosão. Existem dois fenômenos que podem ocorrer com esta exposição excessiva ao aquecimento, a saber: (a) insolubilização do cromo hexavalente, o que diminui o poder de inibição, e, (b) fissura no filme de cromato, diminuindo a sua ação de proteção por efeito barreira.

### 3.5 Toxicidade do Cromo

Estudos cada vez mais freqüentes são realizados para substituição do processo de cromatização por outros menos danosos ao meio e à saúde humana, uma vez que o cromo hexavalente é considerado cancerígeno e altamente tóxico [IPCS, Anfavea]. Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalentes e hexavalente são consideradas de importância biológica. O cromo trivalente é um metal necessário para o metabolismo de glicose, proteínas e gordura em mamíferos, sendo um elemento essencial para a nutrição humana [Mertz, 1969]. Os sinais de deficiência em humanos incluem perda de peso e tolerância diminuída à glicose [USPHS 1997, Goyer 1996]. As exigências mínimas diárias de cromo trivalente para uma boa saúde não são conhecidas, mas estima-se, para humanos, que uma ingestão diária de 50 ug/dia a 200 ug/dia seja segura e adequada. Embora seja um nutriente alimentar essencial, doses muito altas podem ser prejudiciais [USPHS 1997]. O cromo na forma hexavalente é tóxico, sendo seus compostos corrosivos e o longo contato com este causa reações alérgicas. Exposições breves a níveis elevados podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações no trato respiratório e na irritação do trato gastrointestinal, sendo também relatados danos ao rim e ao fígado [USPHS 1997].

Os compostos de cromo hexavalentes são classificados como carcinógenos [IARC 1998]. Em ambientes aquáticos, o cromo hexavalente está presente predominantemente em forma solúvel. Essas formas solúveis podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre vários meios; no entanto, o cromo hexavalente eventualmente será convertido em cromo trivalente, por meio de espécies redutoras, como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito [USPHS 1997, Kimbrough et al 1999]. A forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais, sendo rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. Entretanto,

mudanças nas propriedades físico-químicas no ambiente aquático, podem resultar em mudanças no equilíbrio Cr III / Cr VI [Richard e Bourg 1991].

Leitos aquosos contaminados com Cr III e Cr VI promovem contaminação de espécies aquáticas, em especial peixes que se alimentam no fundo, como, por exemplo, *Ictalurus nebulosus* e moluscos bivalves, como a ostra, o mexilhão e o molusco [Kimbrough et al 1999].

Embora em solos o cromo trivalente seja relativamente imóvel devido à sua forte capacidade de adsorção nesse meio, o cromo hexavalente é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido em solos em condições naturais [Mukherjee 1998]. Entretanto Figliolia et al verificaram que plantas de alfaces cultivadas em solo com  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cromo trivalente apresentaram, aos 60 dias, teor de  $11,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  no tecido e redução de 60% no peso de matéria seca [Figliolia et al, 1992]. A reação redox entre a forma trivalente e a hexavalente afeta a biodisponibilidade do cromo nos solos. A importância disso está no fato de que, enquanto o cromo trivalente é um elemento traço essencial em animais, o cromo hexavalente não é essencial, além de ser tóxico mesmo em baixas concentrações. Por este motivo, todo o processo que como resíduo gere íons de cromo trivalente ou hexavalente são igualmente indesejáveis, pois mesmo que o cromo na forma trivalente seja descarregado no meio ambiente, não existe garantia de que permanecerá nessa valência [Mukherjee 1998, Outridge e Sheuhammer 1993, UNEP 1991, Richard e Bourg 1991].

### **3.6 Processos alternativos à cromatização**

Alguns processos alternativos à cromatização já possuem uso industrial, como a fosfatização e o depósito de sais de titânio ou zircônio. Entretanto, estes processos apesar de proporcionarem boa aderência da camada orgânica ao substrato, apresentam baixa resistência à

corrosão. Apesar das características de menor proteção do metal, comparada com a cromatização, os processos mencionados são utilizados para meios que não sejam extremamente agressivos. O estudo e a pesquisa de um tratamento de alumínio, livre de íons de cromo, que exiba resultados equivalentes a cromatização, são de grande interesse com a finalidade de minimizar o risco ambiental causado por este elemento químico (cromo VI).

## ESTADO DA ARTE SOBRE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

### 4.1 Moléculas auto-organizáveis como processo alternativo à cromatização

“*Self-Assembly Monolayers*” (SAM) ou moléculas auto-organizáveis são compostos que pertencem à classe dos surfactantes. Estes compostos são moléculas de baixa solubilidade que são capazes de mudar as propriedades superficiais de um substrato específico, mesmo quando presentes em baixas concentrações. Estes compostos, também conhecidos como moléculas anfífilicas<sup>1</sup>, são compostos geralmente formados por estrutura tipo cabeça-cauda, sendo que uma das partes é hidrofílica e a outra é hidrofóbica.

A parte hidrofóbica da molécula é formada, geralmente, por uma cadeia longa de alceno. Como exemplo de compostos anfífilicos, tem-se o ácido esteárico em solução aquosa neutra, sendo a cabeça, a parte carboxílica, e a cauda da molécula, a cadeia de alceno. A parte carboxílica é solúvel em água, e a cauda, insolúvel em meio aquoso, é mantida fora da água, em contato com o ar, formando uma ligação entre as interfaces gás-líquido [Ulman 1991].

A possibilidade de se utilizar certos grupos com uma extremidade (cabeça) que possua habilidade de interagir fortemente com o substrato metálico, e na outra extremidade (cauda), diversos grupos que protegem o substrato do contato com a solução aquosa, os torna fortes candidatos a aumentarem a resistência à corrosão do substrato metálico. Convém citar que a possibilidade de modelar moléculas com grupos funcionais específicos geram inúmeras possibilidades de aplicação destas moléculas, incluindo a ação como promotoras de aderência entre o substrato metálico e camadas orgânicas.

---

<sup>1</sup> Isto assume que estas substâncias contêm ambas as partes, hidrofílica e hidrofóbica, uma destas sendo solúvel em água e outra solúvel em sistema não-aquoso. Se ambas as partes fossem não aquosas, por exemplo interface óleo/ar, elas seriam classificadas como anfipáticas.

Vários compostos são classificados como SAM, sendo cada tipo de molécula específica para um metal, como por exemplo: (a) alcanotióis para ouro [Bain 1989], prata [Ulman 1989] e cobre [Stewart 1986], e (b) álcool e aminas para platina [Troughton 1988]. Estes compostos, quando adsorvidos, mudam as propriedades físico-químicas da superfície metálica.

Embora as moléculas auto-organizáveis sejam classificadas freqüentemente como inibidores de corrosão, elas possuem algumas propriedades diferentes das dos inibidores, tais como: (a) o mecanismo de interação e a (b) solubilidade. Inibidores de corrosão são adicionados em soluções com a finalidade de diminuir a taxa de corrosão do metal no meio. De acordo com Fischer [Fischer 1972], a inibição do processo de corrosão pode ocorrer de diversas maneiras, como: (a) inibição na interface, quando a monocamada reduz as reações que ocorrem na interface sólido-líquido; (b) inibição na camada do eletrólito, que reduz as velocidades das etapas físicas e químicas individuais das reações de corrosão, uma vez que estas podem ocorrer na zona de difusão próxima ao eletrodo de trabalho; (c) inibição por efeito de membranas, que diminuem o processo de transporte de massa envolvido no processo de corrosão, devido a camadas multi-moleculares adsorvidas ou filmes porosos com boa aderência à superfície do metal; e, (d) passivação, onde um filme multi-molecular e não poroso age como camadas passivas protegendo o substrato [Fischer 1972]. De acordo com a classificação proposta por Fischer, as moléculas auto-organizáveis (“SAM”) agem reduzindo as reações na interface sólido-líquido (inibição na interface) [Fischer 1972]. As diferenças principais entre SAM e inibidores são a baixa solubilidade do primeiro e o processo de adsorção, ocorrendo adsorção química no caso das moléculas auto-organizáveis, e, geralmente, adsorção física para inibidores de corrosão [Stratmann et al 1994]. Inibidores de corrosão podem ser solúveis, verdadeiramente ou dispersos como colóides, e usualmente atuam na interface metal-meio.

O número de elétrons trocados entre o adsorvente e o adsorbato durante o processo de adsorção é conhecido como “valência de adsorção”. Esta adsorção é puramente eletrostática, rápida e reversível, devido à baixa energia de ativação, sendo conhecida como adsorção física. As forças envolvidas são forças intermoleculares (van der Waals) do mesmo tipo daquelas responsáveis por desvios de comportamento de gás ideal e condensação de vapores, o qual não envolve troca significativa entre os orbitais das espécies envolvidas [Everett 2001].

No processo de adsorção química, a incorporação de elétrons do adsorbato no subnível vazio do metal pode ocorrer durante a troca de elétrons. Esta adsorção é extremamente irreversível devido à alta energia envolvida. Esta interação é restrita a metais de transição que possuem orbitais-d com baixa energia de vacância. Durante esta adsorção, o adsorbato será o doador de elétrons e o metal, adsorvente, o receptor de elétrons. As forças de ligação envolvidas nestes processos são do mesmo tipo das forças envolvidas na formação de compostos químicos [Everett 2001]. Existem, entretanto, algumas similaridades entre os inibidores de corrosão e as moléculas auto-organizáveis, como por exemplo, a presença de heteroátomos, tais como enxôfre, fósforo ou oxigênio, que aumentam a força de ligação com o substrato durante a adsorção.

As moléculas auto-organizáveis (“SAM”) modificam as propriedades superficiais e, conseqüentemente, a resistência frente à corrosão do metal em meios agressivos. Estas podem ser aplicadas em meios aquosos ou não aquosos e, uma vez aplicadas, permanecem na superfície mesmo após a remoção do substrato do meio.

O mecanismo de adsorção das moléculas auto-organizáveis pode ser dividido em duas etapas: (a) um estágio inicial rápido relacionado com a adsorção química e, subseqüentemente, (b) uma etapa lenta relacionada com a ordenação da camada formada, que é determinada pelas interações intermoleculares dos alcanos [Felhösi 2002]. Este mecanismo de adsorção é ilustrado na Figura 4.1. Primeiramente, a camada de óxido hidratada é interage com as

moléculas de SAM por ligações ácidas, em seguida há remoção de moléculas de água promovendo uma reação do tipo ácido-base.

A adsorção química pode ocorrer pela imersão ou aspersão de soluções contendo “SAM” na superfície do substrato a ser tratado. Inicialmente, as moléculas adsorvem de forma rápida e não orientada na superfície. Subseqüentemente, estas moléculas vão lentamente se organizando e formando um filme contínuo. Embora as moléculas auto-organizáveis, geralmente, formem monocamadas adsorvidas, algumas moléculas podem formar camadas múltiplas. A Figura 4.2 ilustra a interação de moléculas auto-organizáveis com a superfície do óxido de metal, durante o processo de adsorção e organização.

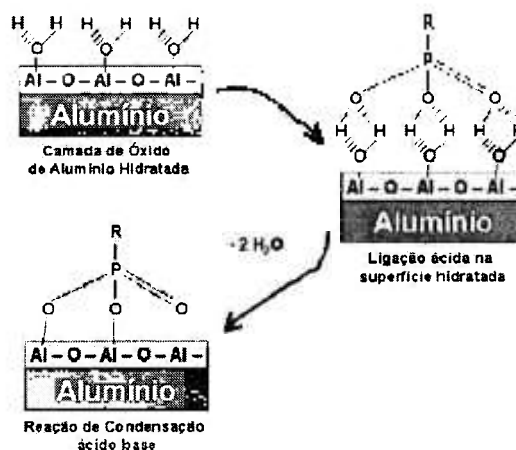


Figura 4.1 – Adsorção de compostos fosfonados em óxido de alumínio.



Figura 4.2 – Mecanismo de adsorção e organização das moléculas auto-organizáveis (“SAM”).

## **4.2 Estado da arte sobre moléculas auto-organizáveis**

### **4.2.1 Desenvolvimento histórico das moléculas auto-organizáveis (“SAM”)**

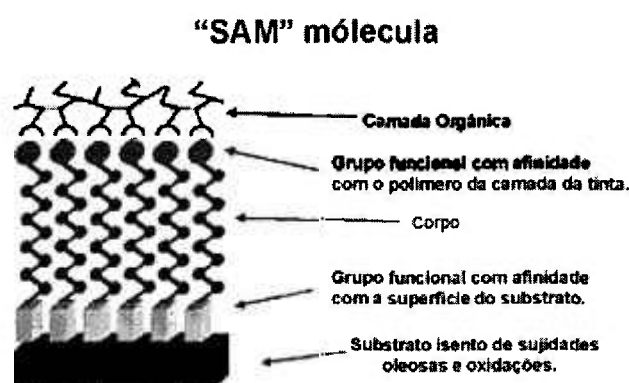
No início do século 20, Langmuir publicou seu primeiro trabalho sobre sistemas bidimensionais de filmes moleculares que atuam na interface gás-líquido [Langmuir 1920]. Após alguns anos, Langmuir escreveu um dos primeiros textos sobre a adsorção introduziu a adsorção de moléculas onde a organização e as reações destes sistemas bidimensionais eram análogas às que ocorriam em sistemas planos [Langmuir 1936].

Em 1966, Gainer Junior publicou um dos primeiros livros sobre filmes em sistemas bidimensionais, *Insoluble Monolayer at Liquid-Gas Interfaces*, [Gaines Junior 1966]. Na década de 90, Abraham Ulman publicou dois livros [Ulman 1989, Ulman 1995] sobre os filmes de Langmuir e SAM. No primeiro livro, o autor discorre sobre os filmes de Langmuir e SAM e, no segundo, sobre diversas aplicações destes filmes. Estes três livros [Gaines Junior 1966, Ulman 1995, Ulman 1989] são as referências mais citadas em trabalhos de pesquisa nesta área.

O estudo das moléculas auto-organizáveis foi bastante intensificado nas últimas décadas, pois são aplicáveis em diversas áreas tecnológicas. Como processo de tratamento de superfície, estas moléculas podem ser usadas com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão, ou como promotoras de aderência entre o substrato e a camada de tinta.

Algumas moléculas, conhecidas como surfactantes, agem na interface sólido-líquido, alterando a hidrofobicidade da superfície. As moléculas auto-organizáveis (“SAM”) são geralmente classificadas como surfactantes, devido à mudança da hidrofobicidade superficial que ocorre nos metais imersos em suas soluções.

Do ponto de vista estrutural, as moléculas auto-organizáveis são constituídas de três partes, conforme indicado na Figura 4.3, a saber: (a) cabeça, responsável pelo processo de adsorção química, (b) corpo e, (c) grupo funcional da molécula para dada aplicação. O conjunto corpo e grupo funcional da molécula são também chamados de cauda.



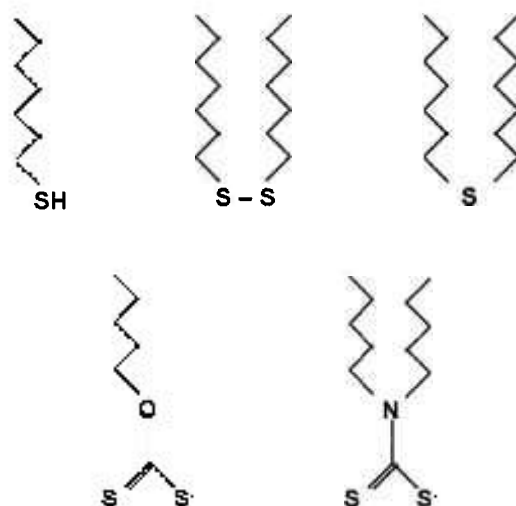
**Figura 4.3 – Ilustração esquemática das moléculas auto-organizáveis (SAM) bifuncionais adsorvidas em substrato isento de sujidades.**

#### **4.3 SAM (tióis) em ouro**

Cinéticas de adsorção de diversos compostos à base de tiól são estudadas na superfície de ouro, devido à alta estabilidade do ouro à temperatura ambiente [Stratmann 1999, Ulman 1996]. A Figura 4.4 mostra alguns compostos de tióis que são geralmente estudados sobre ouro.

A adsorção de monocamadas de alcanotióis sobre ouro, em soluções com concentração de  $10^{-3}$  M, ocorre em duas etapas. A primeira etapa necessita de alguns minutos para ser completada, enquanto a segunda etapa pode demorar horas para ser concluída. A primeira etapa, rápida, é dependente da concentração de tiol em solução, enquanto a segunda etapa é dependente do processo de ordenação. Tem sido relatado que 80% a 90% do

recobrimento superficial ocorre durante a primeira etapa do processo, e que o segundo estágio está relacionado com a cadeia do grupo funcional (cauda) da molécula; quanto mais longa for a cadeia, menor será o tempo necessário para completar a ordenação [Ulman 1991]. Felhösi et al observaram comportamento similar aos tióis em ouro para adsorção de compostos fosfonados em ferro ARMCO, onde foi observado que o potencial eletroquímico do ferro em soluções contendo fosfonados deslocava-se para valores mais nobres com o tempo de imersão, até atingir um valor quase-estacionário. O deslocamento para valores mais nobres de potenciais foi associado com a primeira etapa de adsorção, enquanto que o estágio quase-estacionário, é associado à segunda etapa de adsorção [Felhösi et al 2002].



**Figura 4.4 – Algumas moléculas auto-organizáveis de tióis estudados em ouro [Ulman 1996].**

Embora a adsorção química seja altamente irreversível, a literatura [Ulman 1991] relata que ocorre a dessorção de alcanotiól em ouro e, dependendo da estrutura da molécula, esta reação é minimizada. A adsorção de alcanotióis, em ouro, é demonstrada nas equações 14 e 15, onde se observa a formação de tiolatos de ouro adsorvidos na superfície. A ligação de

tiolatos na superfície de ouro é altamente irreversível, dada a alta energia de ligação envolvida (aproximadamente  $40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [Ulman 1991]. Segundo a literatura [Stratmann et all 1999], a adsorção de tióis em ouro causa o deslocamento da dupla camada elétrica, promovendo uma queda no valor da capacitância do eletrodo de trabalho.



#### 4.4 SAM para aumento da resistência à corrosão metálica

Para usos industriais, camadas orgânicas, como, por exemplo, tintas, são usualmente aplicadas à superfície metálica para aumentar a resistência do metal aos agentes agressivos externos. A boa aderência desta camada a superfícies metálicas é fundamental para uma adequada resistência à corrosão.

Quando moléculas auto-organizáveis são utilizadas como pré-tratamento, anterior à pintura, estas devem formar uma camada compacta e homogênea e aumentar a aderência da tinta ao substrato. Por este motivo, SAM deve exibir boa estabilidade na interface metal/tinta, agir como inibidor da reação de redução do oxigênio e, também, apresentar alta resistência aos produtos de reação desta última.

A homogeneidade do substrato tem elevada influência no resultado final do tratamento da superfície, seja para processo de cromatização [Campestrini et all 2001(a), Campestrini et all 2001(b)] ou para o processo SAM [Reis et all 2003, Reis et all 2004a, Reis et all 2004b]. Camadas mais homogêneas e com maior resistência frente à corrosão estão associadas com superfícies isentas de óleo, óxidos e outras impurezas, favorecendo o tratamento de conversão ou de adsorção [Lowenheim 1978, Eppensteiner et all 1999, Ita 2000].

De acordo com a literatura [Campestrini et all 2001(a), Campestrini et all 2001(b), Qualicoat 2001], o ataque ácido do alumínio e suas ligas, produz aumento na resistência à corrosão destes, devido à remoção de partículas de segunda fase.

A literatura relata [Maeye et all 1998] que compostos fosfonados são altamente efetivos para o tratamento do alumínio. O uso potencial destes compostos como tratamento de superfície, deve-se à: (a) adsorção espontânea dos compostos fosfonados à superfície com óxidos estáveis, (b) adsorção homogênea, (c) promoção de aderência entre o substrato e a camada orgânica de tinta, e, (d) resistência promovida pela monocamada depositada similar às camadas obtidas por processos de cromatização [Maeye et all 1998]. O uso de fosfonados para metais ferrosos não se torna viável, em princípio, por sua grande afinidade com óxidos estáveis. Entretanto, recentes trabalhos [Felhosi et all 2002, Felhosi et all 2004] indicaram melhora na resistência à corrosão de materiais ferrosos tratados com fosfonados.

Para o tratamento de alumínio foi observado que a condição de aplicação, tal como temperatura da solução, de tratamento SAM possui contribuição significativa na resistência à corrosão do material tratado. Segundo a literatura, existe maior tendência à corrosão filiforme de perfis de alumínio tratados em solução de SAM a 20°C comparativamente com aqueles tratados a 50°C [Chemetall GmbH].

O tratamento com moléculas auto-organizáveis se mostra forte candidato para substituição dos processos atuais de tratamento de alumínio e suas ligas. Entretanto, a escassa literatura sobre processos de moléculas auto-organizáveis para tratamento de alumínio e promoção de aderência [Maeye et all 1998, Reis et all 2003, Reis et all 2004a, Reis et all 2004b], bem como a existência de poucos trabalhos utilizando técnicas eletroquímicas para melhor compreensão do mecanismo de proteção destas moléculas [Aoki et all 2003a, Aoki et all 2003b, Reis et all 2003, Reis et all 2004a, Reis et all 2004b], oferecem um grande desafio

ao estudo, compreensão e melhora do processo de aplicação de moléculas auto-organizáveis em alumínio e suas ligas prévia à pintura.

### MATERIAIS E METÓDOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e procedimentos experimentais utilizados durante a execução deste trabalho.

#### 5.1 Materiais

A liga AA5052H32 utilizada neste estudo foi fornecida pela empresa Alcan, a partir de um lote experimental, com as seguintes dimensões: 4 folhas com as medidas de 80 cm, 150 cm e, 0,15 cm de largura, comprimento e espessura, respectivamente.

As amostras foram cortadas com dimensões de: (a) 10 cm de largura por 15 cm de comprimento, para confecção dos corpos-de-prova recobertos com tinta e usados nos ensaios de corrosão acelerada, e, (b) 2,5 cm de largura por 2,5 cm de comprimento, para os ensaios eletroquímicos e gravimétricos.

Neste estudo foram utilizados desengraxante alcalino comercial (OAKITE ALUMINIUM CLEANER NST), cromatizante amarelo (ALSURF 1200) e moléculas auto-organizáveis, bi-funcionais com cadeia de alcano de 12 a 14 carbonos (GARDOBOND X 4661), fornecidos pela empresa Chemetall do Brasil Ltda.

#### 5.2 Fases do Estudo

O estudo foi realizado em três etapas: (1) caracterização e estudo da resistência à corrosão da liga AA5052H32 com diferentes tratamentos de superfície, (2) estudo da

resistência à corrosão da liga de alumínio com diferentes tratamentos da superfície seguidas por cromatização ou processo SAM e, (3) estudo da resistência à corrosão de corpos-de-prova com SAM e tinta ou cromatizados e tinta com diferentes tratamentos de preparo.

### **5.3 Tratamento superficial das amostras**

Os estágios com nome comercial (desengraxe, SAM e cromatização) foram preparados com água deionizada e produtos comerciais fornecidos pela empresa Chemetall do Brasil Ltda. Após o corte das amostras para cada ensaio, as amostras foram divididas em dois grupos: (a) amostras para ensaios eletroquímicos, que foram limpas em álcool etílico com auxílio de ultrassom, e, (b) amostras para ensaio de corrosão acelerado, que foram limpas utilizando-se álcool etílico, entretanto neste caso não foi utilizado ultrassom devido à dimensão dos painéis. Os ensaios de caracterização eletroquímica foram divididos em três grupos #1, #2 e #3.

#### **5.3.1 Ensaio #1 - Tratamentos da superfície e influência na resistência à corrosão da liga AA5052H32**

<b><i>Tratamento</i></b>	<b><i>Descrição</i></b>
1	Limpeza ultrassônica com álcool etílico.
2	Limpeza ultrassônica com álcool etílico, decapagem em solução de HNO <sub>3</sub> (320 g/L) e HF (10 g/L) à temperatura ambiente por 2 minutos.
3	Limpeza ultrassônica com álcool etílico, desengraxe em solução alcalina comercial (OAKITE ALUMINUM CLEANER NST) a 50 g/L, 50°C por 5 minutos.

<b>Tratamento</b>	<b>Descrição</b>
4	Conforme 3 seguido por decapagem em solução de HNO <sub>3</sub> (320 g/L) e HF (10 g/L) à temperatura ambiente por 2 minutos.
5	Limpeza ultrassônica com álcool etílico seguido por imersão em solução de NaOH (59 g/L) por 5 minutos a temperatura ambiente.
6	Limpeza ultrassônica com álcool etílico seguido por imersão em Ácido Nítrico 65% P.A. por 2 minutos e temperatura ambiente.
7	Conforme 4 seguido por imersão em Ácido Nítrico 65% P.A. por 2 minutos à temperatura ambiente.
7 a	Conforme 4 seguido por limpeza ultrassônica em água deionizada por 10 minutos e finalmente imersão em Ácido Nítrico 65% P.A. por 2 minutos à temperatura ambiente.
7 b	Conforme 4 seguido por limpeza ultrassônica em água deionizada por 10 minutos e finalmente imersão em Ácido Nítrico 65% P.A. por 30 segundos à temperatura ambiente.
8	Limpeza ultrassônica em álcool etílico, seguido de imersão em solução Hidróxido de Sódio à 50 g/L por 5 minutos à temperatura ambiente, e em seguidas foram submetidas a tratamento em Ácido Nítrico 65% P.A. por 2 minutos à temperatura ambiente.
9	Limpeza ultrassônica em álcool etílico, seguido de imersão em solução Hidróxido de Sódio 3 M contendo 0,5 M de NaCl e 0,5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 30 minutos à temperatura ambiente, e em seguidas foram submetidas a tratamento em Ácido Nítrico 65% P.A. por 2 minutos à temperatura ambiente.

### **5.3.2 Ensaio #2 - Preparação da superfície com tratamentos de cromatização ou SAM**

Amostras da liga de alumínio foram também submetidas, o tratamento de cromatização ou tratamento SAM após diversos tratamentos, para avaliação da resistência à corrosão. Corpos-de-prova de alumínio de alta pureza (99,999%) foram lixadas em grana 400, enxaguados e finalmente submetidos aos 4 primeiros processos de preparação. Os tratamentos testados foram:

<i><b>Tratamento</b></i>	<i><b>Descrição</b></i>
A	Como tratamento 4 seguido de imersão em solução de Gardobond X 4661 (SAM) à 0,25 g/L, por 5 minutos à 50°C.
B	Como tratamento 4.
C	Como tratamento 3 seguido de imersão em solução de Gardobond X 4661 (SAM) à 0,25 g/L, por 5 minutos à 50°C.
D	Como tratamento 3.
E	Como tratamento 4 seguido de imersão em solução de Alsurf 1200 (cromato amarelo) à 8 g/L, por 3 minutos à temperatura ambiente.
F	Como tratamento 3 seguido de imersão em solução de Alsurf 1200 (cromato amarelo) à 8 g/L, por 3 minutos à temperatura ambiente.

### **5.3.3 Ensaio #3 - Estudo da resistência à corrosão de corpos-de-prova com tinta pó após diferentes tratamentos de preparo da superfície**

Nesta etapa do estudo foram preparadas amostras segundo os tratamentos A, B, C, D, e F para recobrimento com tinta pó, por serem os que apresentam atualmente possível aplicação industrial. Entretanto, os tratamentos B e D foram incluídos nesta etapa para

servirem como padrões de comparação do efeito da superfície sem aplicação de SAM ou cromato. Deve ser ressaltado que industrialmente o processo de cromatização é utilizado sem estágio de ataque ácido, pois confere resultados que satisfazem as normas das empresas que utilizam as peças com pintura.

A tinta pó utilizada foi a de nome comercial Interpon 600, tipo JN 201 B, cor preto fosco, da empresa Akzo Nobel. Os painéis foram recobertos com tinta em linha automática da empresa Autometal, com tempo de cura de 10 minutos a 200°C. A tinta da marca Interpon 600, tipo JN 201 B foi escolhida por ser um desenvolvimento especial e exclusivo para pintura de peças em alumínio. O aplicador Autometal SA, localizado em Diadema SP, foi escolhido por ser uma empresa com processo altamente controlado e dedicado exclusivamente a confecção, tratamento e pintura de peças de alumínio.

Para melhor acompanhamento dos resultados e discussões, os tratamentos serão citados novamente na forma de tabelas resumidas no início dos capítulos 6, 7 e 8.

## **5.4 Observação da superfície (micrografias e macrografias) da liga de alumínio**

### **5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras previamente tratadas (conforme descrito no item 5.3) foram observadas por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia da superfície após os vários tratamentos e, em alguns casos, após ensaio de corrosão por imersão da exposição da amostra no eletrólito. Um software de análise de imagens (Analisador de Imagens Buehler OMNIMET ENTERPRISE do Laboratório de Caracterização Física do Centro do Combustível Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) foi utilizado como auxílio para interpretação das características específicas das micrografias obtidas para os tratamentos 1, 3, 4 e 5.

As observações por MEV foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), utilizando-se microscópio Philips XL 30, equipado com analisador de energia dispersiva. As análises de espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas, visando determinações semiquantitativas, com padrões internos do equipamento, obtendo-se a composição em porcentagem, e os resultados normatizados para 100%.

#### **5.4.2 Registro Fotográfico**

O registro fotográfico foi realizado utilizando-se máquina fotográfica digital da marca MAVICA com resolução de 2 megapixels e sem lente de aumento. Não foram utilizadas luzes externas.

#### **5.5 Ensaio Eletroquímicos**

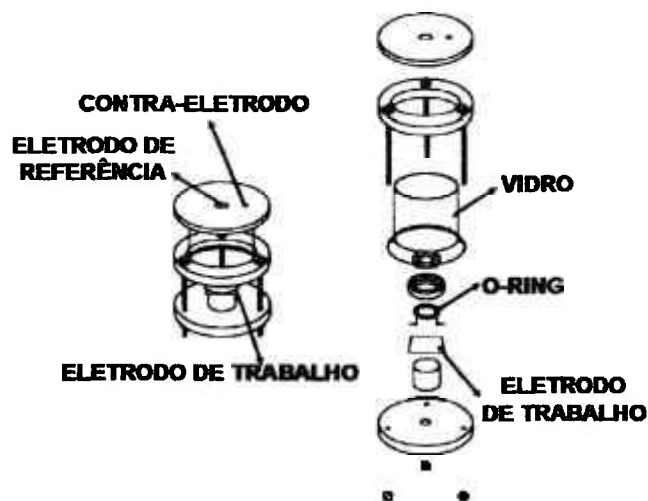
Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura de  $(20 \pm 1^\circ\text{C})$  em célula de três eletrodos, com eletrodo de calomelano e fio de platina platinizada como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi a amostra preparada conforme item 5.3 com área de trabalho exposta ao eletrólito de  $1,13 \text{ cm}^2$ . A Figura 5.1 mostra de forma esquematizada a célula eletroquímica utilizada.

Para definirmos a solução que seria utilizada como eletrólito, a literatura foi consultada sendo observada a existência de estudos eletroquímicos para tratamentos de cromatização em soluções de cloretos e em soluções de sulfatos [Campestrini et al, 2001a, 2001b]. Devida a alta agressividade das soluções contendo cloretos não foi possível identificar as diferenças, de forma significativa, entre variações do processo. Com base nisto foi realizada

curva de perda de massa em função do pH da solução de Sulfato de Sódio 0,5 M para amostras da liga AA5052 H32. Foram encontrados 2 regiões de forte ataque do substrato (para pH abaixo de 3 e para pH acima de 10) e uma região de passividade (pH entre 5 e 8). As soluções com pH 4 e 9 apresentavam inflexões com moderadas taxas de ataque, sendo por este motivo escolhido os pH 4 e 9 para estudos dos diversos tratamentos realizados. Embora resultados interessantes tenham sido obtido com eletrólito ajustado para pH 9, neste trabalho serão apresentados apenas os resultados obtidos em solução de sulfato de sódio ajustado para pH 4. Conforme executava-se o trabalho, detectamos a necessidade de aumentar a agressividade do eletrólito. De forma gradativa adicionamos quantidades de íons cloretos na solução até atingirmos menores resistência a corrosão dos pré-tratamentos. Embora a agressividade da solução tenha aumentado, foi colocado como limite a possível diferenciação entre os tratamentos propostos. Como solução eletrolítica foram utilizadas três soluções: (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, com pH ajustado para 4,0 com adição de pequenas quantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, para os ensaios (#2), e, (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M com pH ajustado para 10,0 com adição de pequenas quantidades de  $\text{NaOH}$  1 M, para os ensaios (#2). Todas as soluções eram naturalmente aeradas durante o ensaio, e (c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M com adição de 150 mg/L de íons cloreto (na forma de cloreto de sódio), mantendo-se o pH original da solução (entre 6,5 e 7,5), para os ensaios (#1)

### **5.5.1 Medidas de potencial de circuito aberto**

O potencial de circuito aberto das amostras preparadas pelos tratamentos 1 ao 9 e A a G foi monitorado antes e após as medidas de EIE e utilizando-se eletrodo de calomelano saturado com o eletrodo de referência.



**Figura 5.1 – Representação gráfica da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.**

### **5.5.2 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados utilizando-se um potenciostato (SOLARTRON SI 1287) conectado a analisador de resposta em frequência ac (SOLARTRON SI 1260), ambos conectados a um computador para aquisição de dados. Foi utilizado o software Zplot para controle do equipamento e Zview para interpretação e ajuste dos dados obtidos com os circuitos elétricos equivalentes.

Os resultados de EIE foram realizados em diferentes tempos de imersão, sempre após atingir potenciais de circuito aberto estacionários em função do tempo. O critério de estacionaridade adotado foi de variações de potencial inferiores à 1 mV/min, sendo realizadas medidas após 1 dia de imersão com amostras (#1) diariamente para os ensaios com as amostras (#2), por período de 6 dias. Após a realização dos ensaios, as células eram vedadas para evitar contaminação com materiais externos. O valor de potencial de circuito aberto foi monitorado antes e após a realização do ensaio de EIE, sendo descartados os resultados em que o potencial de circuito aberto apresentava-se em evolução.

Foram utilizadas duas programações para os ensaios de EIE, a saber: (a) para as amostras (#1), foi utilizada faixa de frequências de 10 KHz à 10 MHz com taxa de aquisição de 7 pontos por década de frequência, (b) para as amostras (#2) foi utilizada faixa de frequências de 10 KHz à 5 MHz, com taxa de aquisição de 10 pontos por década de frequência. Em todos os casos a amplitude de perturbação adotada foi de 10 mV (rms).

### **5.5.3 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica**

As amostras preparadas conforme tratamentos 1 a 9, foram ensaiadas por polarização potenciodinâmica anódica após 24 horas de imersão no eletrólito, e após as medidas de EIE, utilizando-se eletrólito de sulfato de sódio contendo 150 mg/L de íons cloreto. Foi utilizado potenciostato (Solartron modelo SI 1287) controlado pelo software CorrWare conectado a um computador para execução do ensaio e aquisição dos dados, respectivamente.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram iniciados a partir do potencial de circuito aberto até 1,5 V em relação ao potencial de circuito aberto com taxa de varredura de 0,5 mV/s. O ensaio era finalizado quando se atingia a sobretensão de 1,5 V ou quando se atingia densidades de corrente de  $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

### **5.6 Ensaio gravimétrico**

Ensaio gravimétrico foram realizados com as amostras preparadas de acordo com os tratamentos A, B, C, D, e, F. Após o preparo, as amostras foram imersas em solução naturalmente aerada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, com pH ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M ou com NaOH 1 M, até atingir o pH desejado, sendo realizadas medidas de perda de massa em solução na faixa de pH de 2 a 12. A variação de massa foi determinada após 24 horas de imersão em solução a

20°C, utilizando balança analítica (SHIMADZU modelo Libror AEL-40SM) sendo realizadas medidas em 10 amostras com áreas entre 4 cm<sup>2</sup> e 12 cm<sup>2</sup> para cada condição ensaiada.

## **5.7 Ensaaios de corrosão acelerada**

### **5.7.1 Ensaio de câmara úmida**

Amostras sem e com revestimento de tinta pó foram avaliadas de acordo com a norma DIN 50021 em equipamento BASS (modelo UK DG) com umidade relativa de aproximadamente 100% e temperatura do vapor de 45°C +/- 2°C.

As amostras com tinta pó foram ensaiadas por 1000 horas, sendo o ensaio interrompido para registro fotográfico dos painéis a cada 250 horas. Nestas amostras foi realizado risco no revestimento até atingir o metal base, sendo o corte tanto em linha reta como em forma de grade, para avaliação da aderência em meio de alta umidade. Cada condição foi investigada utilizando-se 5 amostras de 150 mm x 100 mm.

### **5.7.2 Ensaio de névoa salina**

Amostras com revestimento de tinta pó foram avaliadas de acordo com a norma DIN 50017 em equipamento CW Specialist Equipment, modelo MP/450 com temperatura da névoa de 35°C +/- 2°C e solução de NaCl à 5% (SS), e a 55°C +/- 2°C para solução de NaCl à 5% com adição de 0,026% de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e pH ajustado para 3 (CASS), a vazão da solução sendo mantida em 1,1 litro por hora.

Amostras com tinta pó foram ensaiadas por 1000 horas para o ensaio SS, e outras amostras, por 300 horas para o ensaio CASS, sendo o ensaio interrompido para registro

fotográfico dos painéis a cada 48 horas. Nas amostras foi realizado corte até atingir o metal base, sendo o corte tanto em linha reta, como em forma de grade, para avaliação da aderência. Cada condição foi estudada pelo uso de 5 amostras de 150 mm x 100 mm. As bordas foram protegidas com fita anticorrosiva e o ensaio de aderência realizado com fita modelo Scotch da marca 3M.

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AA5052H32**

**6.1 Caracterização da superfície da liga AA5052H32 após vários tratamentos**

A composição química da liga de alumínio AA5052H32 utilizada neste estudo foi determinada por espectroscopia de absorção atômica induzido por plasma (ICP), e os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 6.1. A observação da superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo analisados semi-quantitativamente as partículas de segunda fase presentes na liga de alumínio AA5052H32, com auxílio de espectrometria por energia dispersiva (EDS).

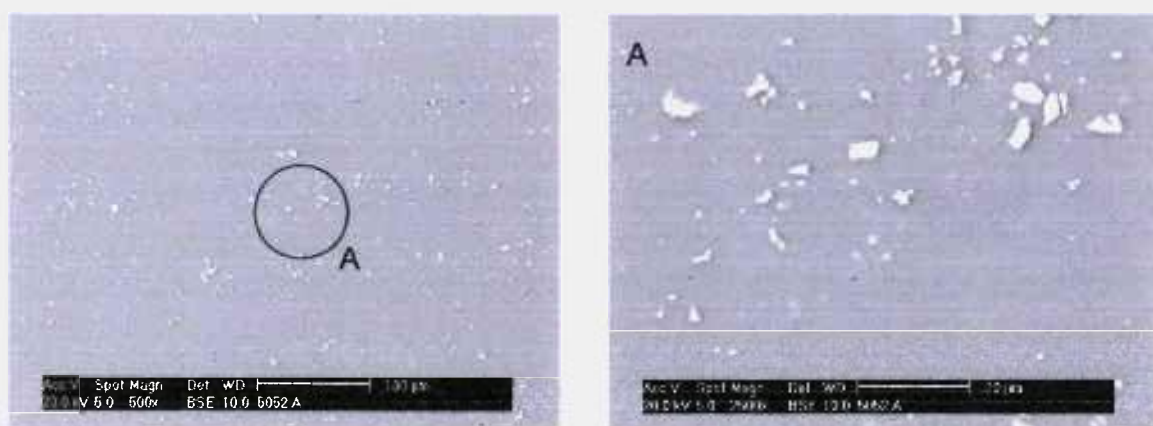
**Tabela 6.1 – Composição química da liga de AA5052H32.**

Elemento	Al	Cu	Mn	Mg	Si	Cr	Fe	Ti
% em massa	balanço	0,02	0,03	2,48	0,09	0,23	0,3	0,02

**6.1.1 Caracterização de precipitados na liga AA5052H32 após polimento.**

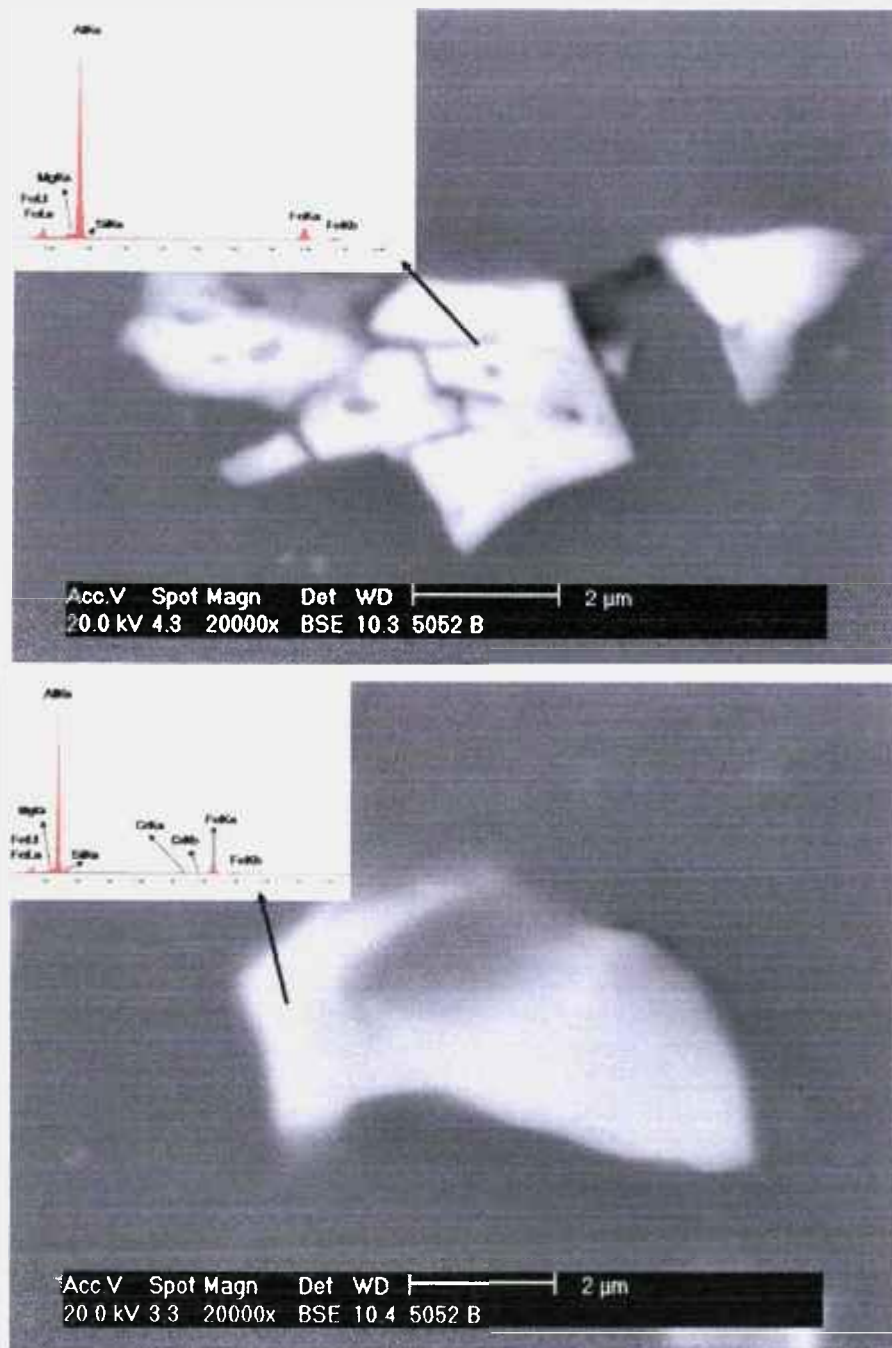
A superfície da liga AA5052H32 foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura sendo observada grande quantidade de precipitados de segunda fase distribuídos por toda matriz, conforme demonstra Figura 6.1. Foram observados dois tipos de precipitados de segunda fase, sendo um deles com morfologia mais compacta e, o segundo com morfologia apresentando pequenas cavidades e trincas conforme demonstrado na Figura 6.2. Os precipitados compactos foram identificados por EDS como sendo ricos em Al/Mg/Fe, sendo

encontrados alguns com baixa quantidade de silício e, outros, sem este elemento na composição. A isenção de silício nestes casos pode ter sido devido à grande influência da matriz no resultado final da análise. Foi observada grande quantidade de precipitados de segunda fase ricos em Al/Mg/Fe sendo que estes apresentaram morfologia menos compacta e com presença de cavidades, conforme demonstrado na Figura 6.2.

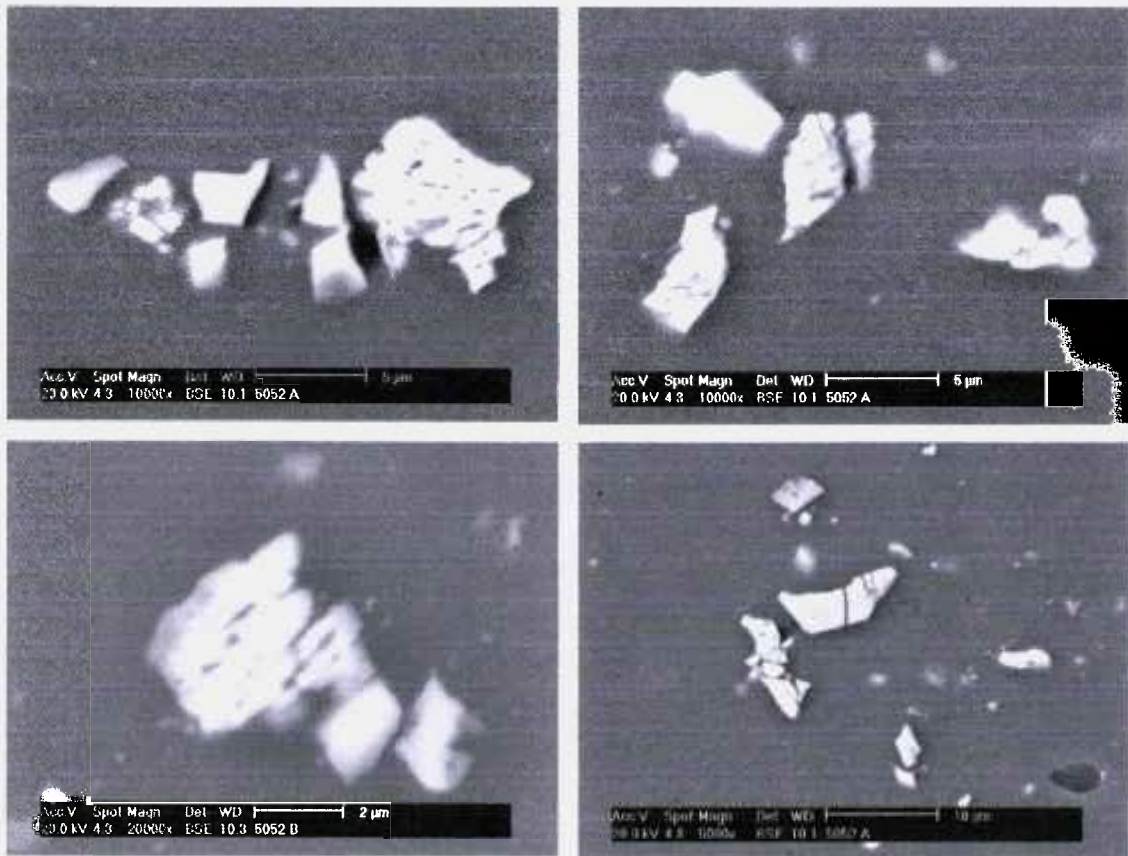


**Figura 6.1 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento.**

Foi observado que os precipitados de segunda fase mais compactos (Figura 6.2 B) apresentaram maior intensidade de sinal para os elementos silício e cromo, além dos elementos alumínio, ferro e magnésio. Estes precipitados apresentam-se em menor quantidade na superfície da liga estudada, observando-se sua presença, na maior parte das vezes, em regiões próximas aos precipitados ricos em Al/Mg/Fe, conforme ilustrado na Figura 6.2 A. Exemplo típico de aparição dos precipitados compactos contendo maior intensidade de cromo e silício são demonstrados na Figura 6.3.



**Figura 6.2 – Micrografias obtidas por MEV dos dois tipos de precipitados de segunda fase encontrados na superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento.**



**Figura 6.3 – Micrografias obtidas por MEV da ocorrência dos tipos de precipitados de segunda fase encontrados na superfície da liga de alumínio AA5052H32 após polimento em diversos locais da amostra.**

Ligas de alumínio da série 5000 com concentrações em massa de Mg próximas a 3%, em massa, apresentam precipitados de  $Al_8Mg_5$  ou  $Al_3Mg_5$ , ambos com comportamento anódico, em relação à matriz. As partículas de segunda fase encontram-se uniformemente distribuídas na matriz. Ligas da série 5000, contendo cromo podem também apresentar precipitados submicroscópicos,  $Al_{12}Mg_2Cr$ , os quais segundo a literatura não afetam significativamente a resistência frente à corrosão [Davis, 1993]. Devido ao pequeno tamanho das partículas de segunda fase ricas em magnésio distribuídos na matriz, a análise por EDS sofreu interferência da matriz. Devido a estas interferências, a técnica de MEV/EDS não apresenta precisão suficiente para uma análise semi-quantitativa precisa destas partículas de segunda fase. O ferro apresenta solubilidade muito baixa (máxima 0,05% em massa) em

alumínio e, portanto, partículas de segunda fase ricas em ferro são geralmente observadas em combinação com alumínio e outros elementos da matriz [Davis, 1993]. Além das partículas de segunda fase, observa-se grande quantidade de ranhuras e fissuras, que seguem a mesma direção por toda a superfície e estão relacionadas à laminação da liga durante a fabricação da chapa.

### **6.1.2 Caracterização dos precipitados de segunda fase da liga AA5052H32 sem polimento após diversos tratamentos**

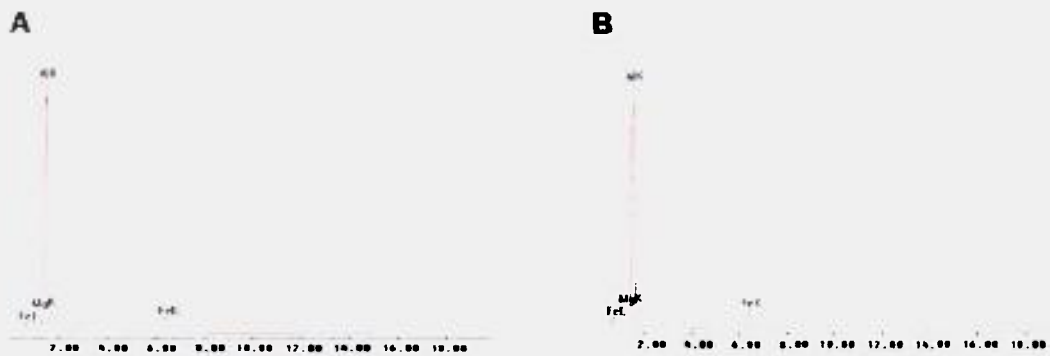
Foi observada grande número de partículas de segunda fase por toda a superfície (pontos claros). A análise por EDS, destes pontos, indicou áreas ricas em alumínio/ferro/magnésio (Al-Fe-Mg) apresentando composição similar a aquelas encontradas no item 6.1.1.

Vários tratamentos superficiais foram utilizados, para avaliar o efeito destes na superfície da amostra, conforme indicado na Tabela 6.2. A Figura 6.4 exibe a superfície da liga de alumínio como recebida. Observa-se grande número de partículas de segunda fase por toda a superfície (pontos claros). A análise por EDS, destes pontos, indicou áreas ricas em alumínio/ferro/magnésio (Al-Fe-Mg).

A Tabela 6.3 exibe a composição química obtida por EDS para diversos pontos, tanto da matriz como das partículas de segunda fase, indicadas na Figura 6.5, sendo observados teores (em porcentagem em massa atômica) de 2,5% a 4,0% de magnésio, na matriz, e, de 3,1% a 4,3% de magnésio, nas partículas de segunda fase. Estas partículas são ricas em ferro apresentando teores de 11% a 15%. Por simplicidade, a região com teor de alumínio e de magnésio (2,5% a 4,3%) será chamada de matriz e as regiões com partículas de segunda fase ricas em ferro serão chamadas de Al-Fe-Mg.

**Tabela 6.2 – Preparo dos corpos-de-prova da liga AA5052H32 para observação e avaliação do efeito do tratamento superficial nas características de superfície por MEV/EDS.**

<b>Tratamento</b>	<b>Preparo</b>
<b>1</b>	Amostra como recebida, limpa em álcool etílico com auxílio de ultrassom, por 10 minutos.
<b>2</b>	Tratamento 1, seguido de enxágüe e ataque ácido em solução de ácido nítrico e fluorídrico, por 2 minutos, à temperatura ambiente.
<b>3</b>	Tratamento 1, seguido de enxágüe e desengraxe químico de média alcalinidade, por 5 minutos de imersão, à temperatura de 50°C.
<b>4</b>	Tratamento 3, seguido de enxágüe e ataque ácido em solução de ácido nítrico e fluorídrico, por 2 minutos, à temperatura ambiente.
<b>5</b>	Tratamento 1, seguido de enxágüe e ataque em solução de hidróxido de sódio, por 5 minutos de imersão, à temperatura de 25°C e concentração de 50 g/L.
<b>6</b>	Tratamento 1, seguido de enxágüe e imersão em ácido nítrico 65% (P.A.) por 2 minutos, à temperatura de 25°C.
<b>7</b>	Tratamento 4, seguido de imersão em ácido nítrico 65% (P.A.) por 2 minutos, à temperatura de 25°C.
<b>8</b>	Tratamento 5, seguido de imersão em ácido nítrico 65% (P.A.) por 2 minutos, à temperatura de 25°C.
<b>9</b>	Tratamento 1, seguido de imersão em solução de hidróxido de sódio 3 M contendo 0,5 M de cloreto de sódio e 0,5 M de sulfato de sódio por 30 minutos, à temperatura de 25°C [Silva et al 2004].



**Figura 6.4 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32 como recebida e espectros de energia dispersiva das regiões identificadas como A e B.**



**Figura 6.5 – Micrografia obtida por MEV da superfície da liga AA5052H32 como recebida. Os pontos indicados na micrografia foram analisados por espectrometria de energia dispersiva e os resultados são apresentados na Tabela 6.3.**

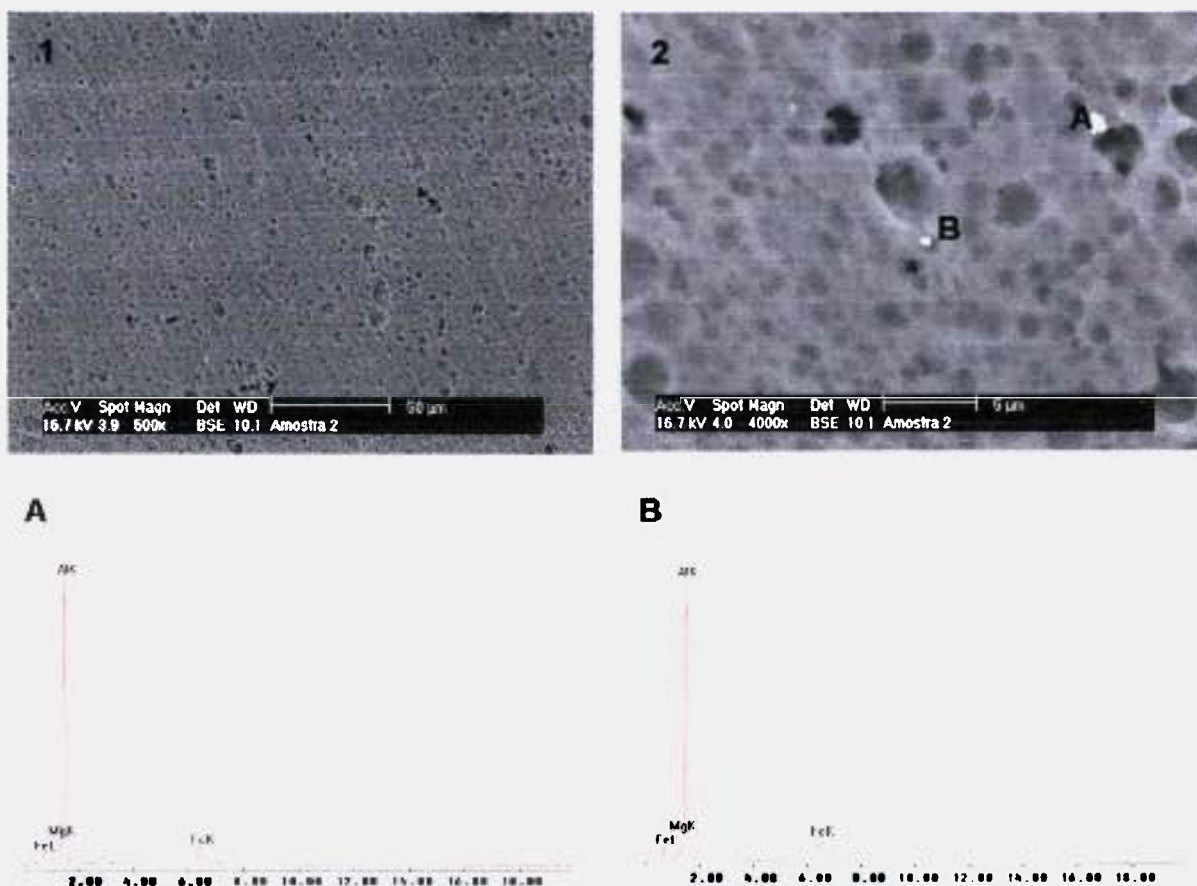
**Tabela 6.3 – Identificação semi-quantitativa por EDS das partículas de segunda fase presentes na amostra como recebida e indicadas na Figura 6.5**

Ponto	% (atômica)		
	Al	Mg	Fe
I1	83,09	3,47	13,44
I2	86,37	2,91	10,71
I3	87,4	3,36	12,6
I4	85,36	3,06	11,58
I5	82,42	2,33	15,25
I6	81,46	2,13	16,41
I7	83,54	4,16	15,3
I8	84,8	3,00	12,2
I9	84,8	3,00	12,2
<b>Valor Médio</b>	<b>84,4</b>	<b>3,0</b>	<b>13,3</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,9</b>	<b>0,6</b>	<b>1,9</b>
M1	95,8	4,2	-
M2	97,01	2,99	-
M3	95,87	4,13	-
M4	96,53	3,47	-
M5	95,77	4,23	-
M6	95,8	4,2	-
M7	95,8	4,2	-
M8	94,43	3,57	-
M9	97,47	2,53	-
<b>Valor Médio</b>	<b>96,1</b>	<b>3,7</b>	<b>-</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	<b>-</b>

A Figura 6.6 ilustra a influência da etapa de ataque ácido na superfície da liga AA5052H32 (tratamento 2). Observa-se que após o ataque ácido ocorre a eliminação de grande parte das partículas de segunda fase maiores, entretanto, nota-se ainda a presença de partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio e cromo (Al-Fe-Mg-Cr) e pequenas

quantidades de partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio (Al-Fe-Mg). As partículas de segunda fase observados na Figura 6.6 apresentam tamanhos e ocorrência bem inferiores do que os exibidos na Figura 6.4.

Além da remoção das partículas de segunda fase, ricas em Al-Fe-Mg, o ataque ácido promoveu eliminação das marcas e fissuras provenientes da laminação do tratamento sofrido pela liga na usina. Nos locais onde havia inicialmente partículas de segunda fase, observa-se o surgimento de cavidades sugerindo aumento na rugosidade conforme demonstrado na Figura 6.7. Estas cavidades são causadas pela solução utilizada para ataque ácido, pois, se por um lado o ácido nítrico tende a formar filmes de óxidos sobre a superfície do alumínio, típico de processos de passivação de alumínio em ácidos oxidantes, por outro lado, o ácido fluorídrico, presente na composição da solução de ataque, tende a romper este filme e incorporar-se na camada de óxido [Goeminne et al 1998], aumentando a susceptibilidade à formação de pites. Nota-se que mesmo com a remoção de partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio existem ainda pequenas partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio/cromo.



**Figura 6.6 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32, após limpeza em álcool etílico, com auxílio de ultrassom, seguido de enxágüe e imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e espectros de energia dispersiva (EDS) das regiões identificadas como A e B.**



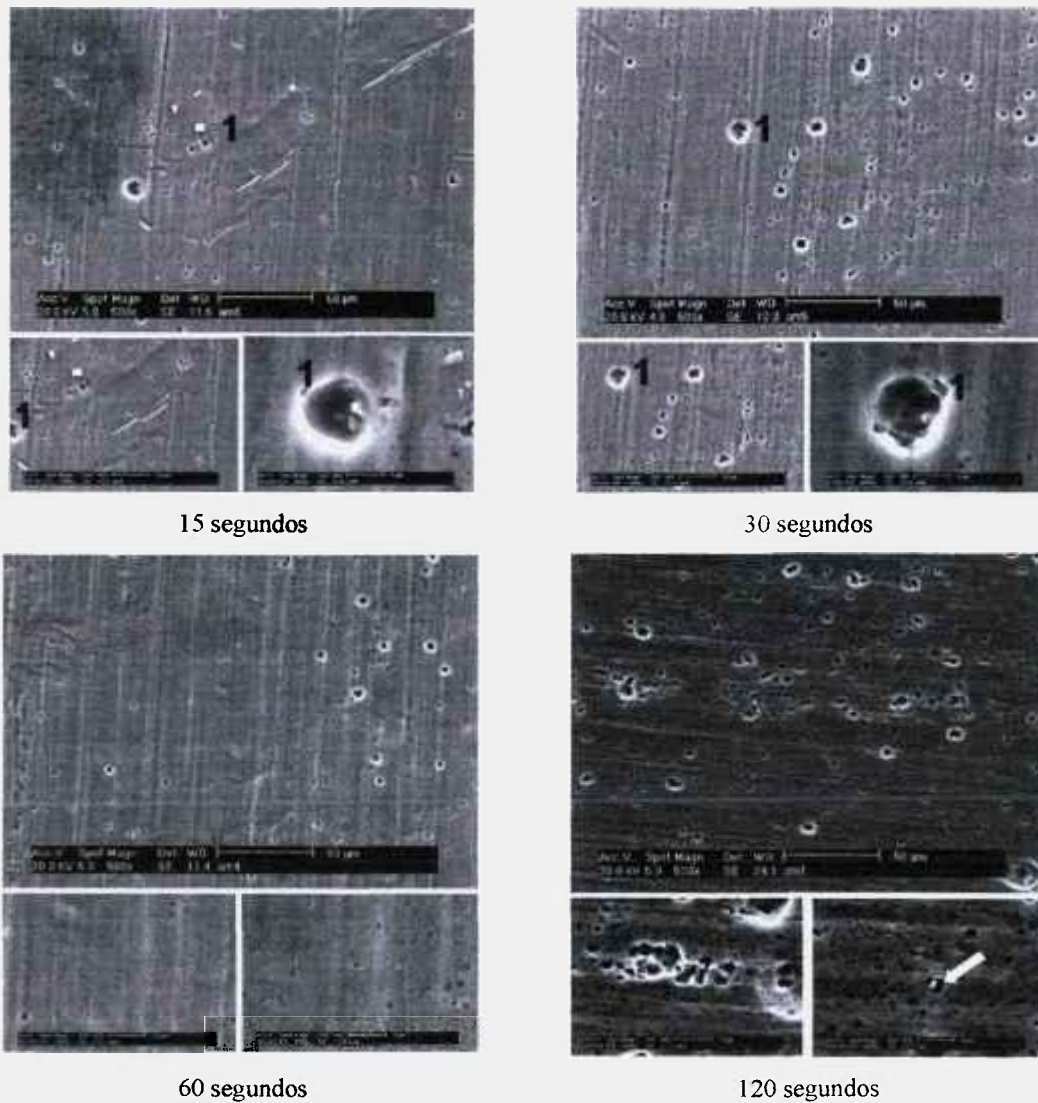
**Figura 6.7 – Micrografias obtidas por MEV ( elétrons secundários), da superfície da liga de alumínio, mostrando regiões onde ocorreu à remoção de partículas de segunda fase ricas em ferro pelo ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico.**

A Figura 6.8 mostra a influência do tempo de tratamento na solução de ácido nítrico e fluorídrico. Observa-se que tempos inferiores a 30 segundos de tratamento são insuficientes para remoção das partículas de segunda fase Al-Fe-Mg, e a superfície ainda apresenta grande quantidade destas partículas. Em tempos de tratamento superiores a 30 segundos observou-se: (a) apenas partículas pequenas de segunda fase (detecção possível com aumento de 4000x) e (b) minimização das ranhuras e fissuras, proveniente do processo de laminação. Embora o tempo de tratamento mostre-se benéfico para remoção de partículas de segunda fase e minimização das ranhuras de laminação, nota-se que para maiores tempos de imersão obtém-se maior quantidade de pites na superfície da amostra, sendo que nas cavidades formadas estão alinhados na direção das marcas de laminação sugerindo que estas formaram-se pela remoção das partículas de segunda fase.

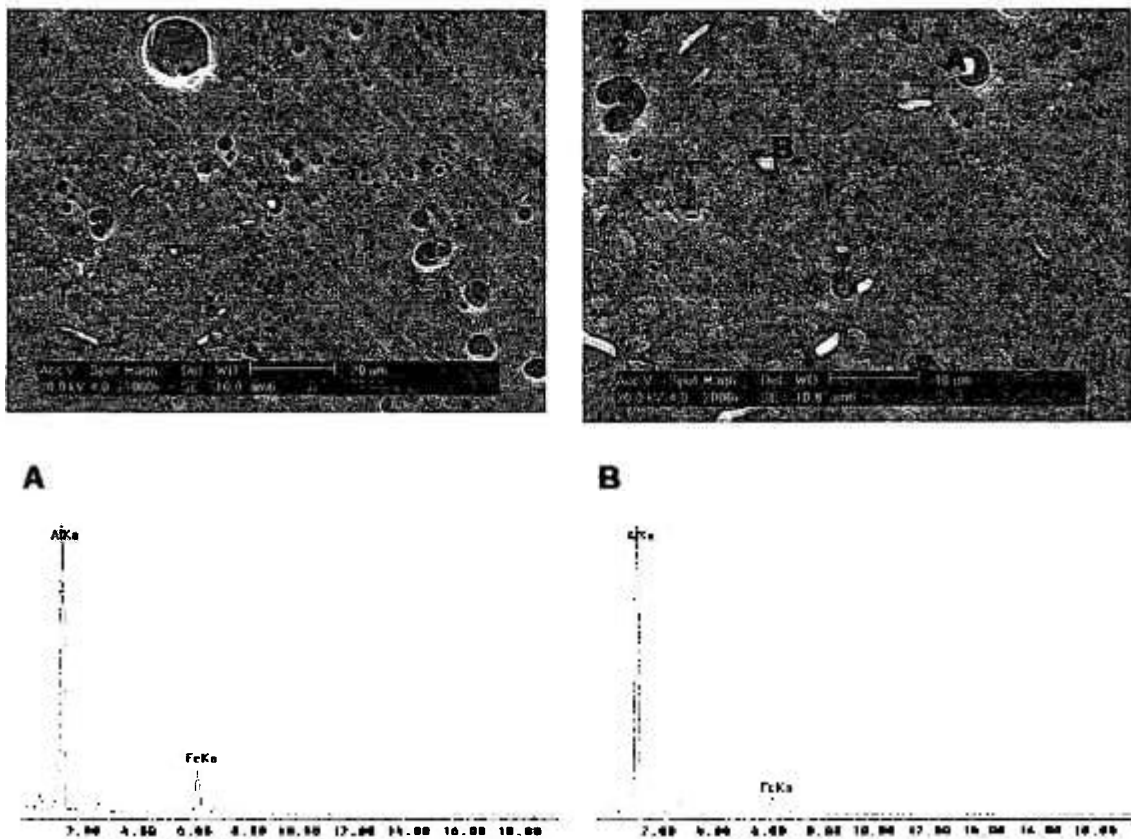
Na Figura 6.8, na região identificada como 1, nota-se a presença de uma pequena partícula dentro de uma cavidade. Aparentemente esta partícula está sendo dissolvida sugerindo um caráter anódico para a mesma em relação à matriz. A análise desta partícula por EDS indicou que a mesma é do tipo Al-Mg, o que explica o comportamento anódico da mesma em relação à matriz. Sugere-se então que a matriz e as partículas de segunda fase Al-Mg apresentam comportamento anódico em relação à matriz enquanto as partículas de segunda fase ricas em Fe e Mg apresentam comportamento catódico em relação à matriz.

Na Figura 6.9 é indicada a influência do ataque promovido pelo desengraxante de baixa alcalinidade, utilizado para remoção de sujidades oleosas nos corpos-de-prova da liga AA5052H32. Nota-se sensível redução na quantidade de partículas de segunda fase na superfície, entretanto, observa-se também que a composição das partículas de segunda fase é similar à das partículas de segunda fase encontradas após tratamento 1 (limpeza apenas com álcool). A redução nas marcas de laminação na superfície associada com a pequena remoção

das partículas de segunda fase demonstra que na etapa de desengraxe alcalino ocorre ataque das regiões deformadas da matriz.



**Figura 6.8 – Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários), da superfície da liga AA5052H32 em regiões onde ocorreu a remoção de partículas de segunda fase ricas em Al-Fe-Mg. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e desengraxe em solução comercial de média alcalinidade, e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico em diferentes tempos.**



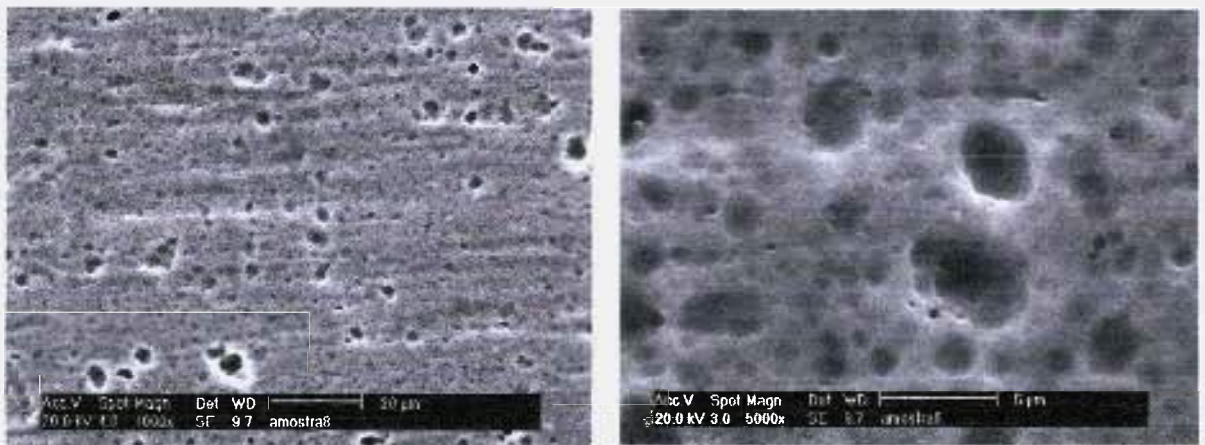
**Figura 6.9 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio AA5052H32, após limpeza em álcool etílico, seguida de enxágüe e desengraxe em solução comercial de média alcalinidade, e espectros de energia dispersiva (EDS) nas regiões identificadas como A e B.**

O processo de remoção de partículas de segunda fase é ilustrado na Figura 6.9 na região indicada pelo número 2 e letras A e B. Esta figura indica que a diminuição da quantidade de partículas de segunda fase ocorre em função do ataque da matriz, na região vizinha às partículas até a ocorrência do desprendimento das partículas de segunda fase e, conseqüentemente, eliminação parcial destas.

O uso conjunto do estágio de desengraxe (para remoção de oleosidade e leve ataque superficial), seguido por imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, promove uma superfície com maior homogeneidade, conforme mostrado na Figura 6.10 para o tratamento 4, embora sejam formados pites, principalmente nas regiões onde as partículas de segunda fase

foram removidas. A literatura [Campestrine et al 2001(a)] indica que a homogeneidade superficial favorece o processo de formação de camada de cromatos e, conseqüentemente, promove melhores resultados frente à corrosão [Campestrine et al 2001(b)]. Na literatura é citado que as moléculas de fosfonados possuem forte atração por camadas de óxido de alumínio [Maegerle et al 1998]. A formação natural de uma camada de óxido mais homogênea em superfície isenta de partículas de segunda fase deve, portanto, promover uma melhor resistência à corrosão do substrato.

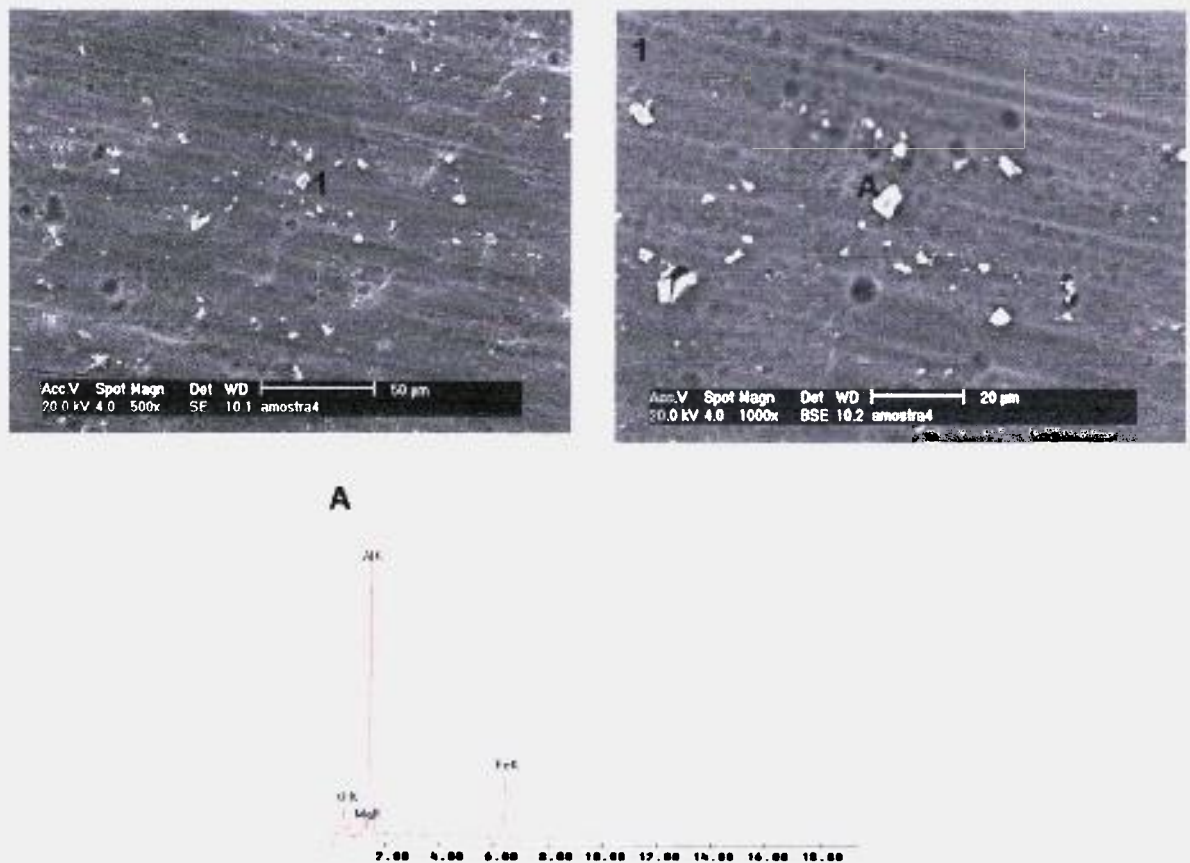
Com o tratamento da liga de alumínio em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5), foi observado o fosqueamento da superfície e um forte ataque da matriz, ocorrendo minimização das ranhuras provenientes do processo de laminação e maior exposição de partículas de segunda fase, ricas em ferro (Al-Fe-Mg), conforme indica a Figura 6.11.



**Figura 6.10 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32, após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e desengraxe em solução comercial de média alcalinidade e subseqüentemente enxágüe e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico.**

A amostra preparada conforme tratamento 9, isto é, por imersão em solução de hidróxido de sódio 3M contendo cloreto de sódio e sulfato de sódio, ambos em concentração de 0,5 M, apresentou superfície similar à amostra preparada pelo tratamento 5, conforme indica

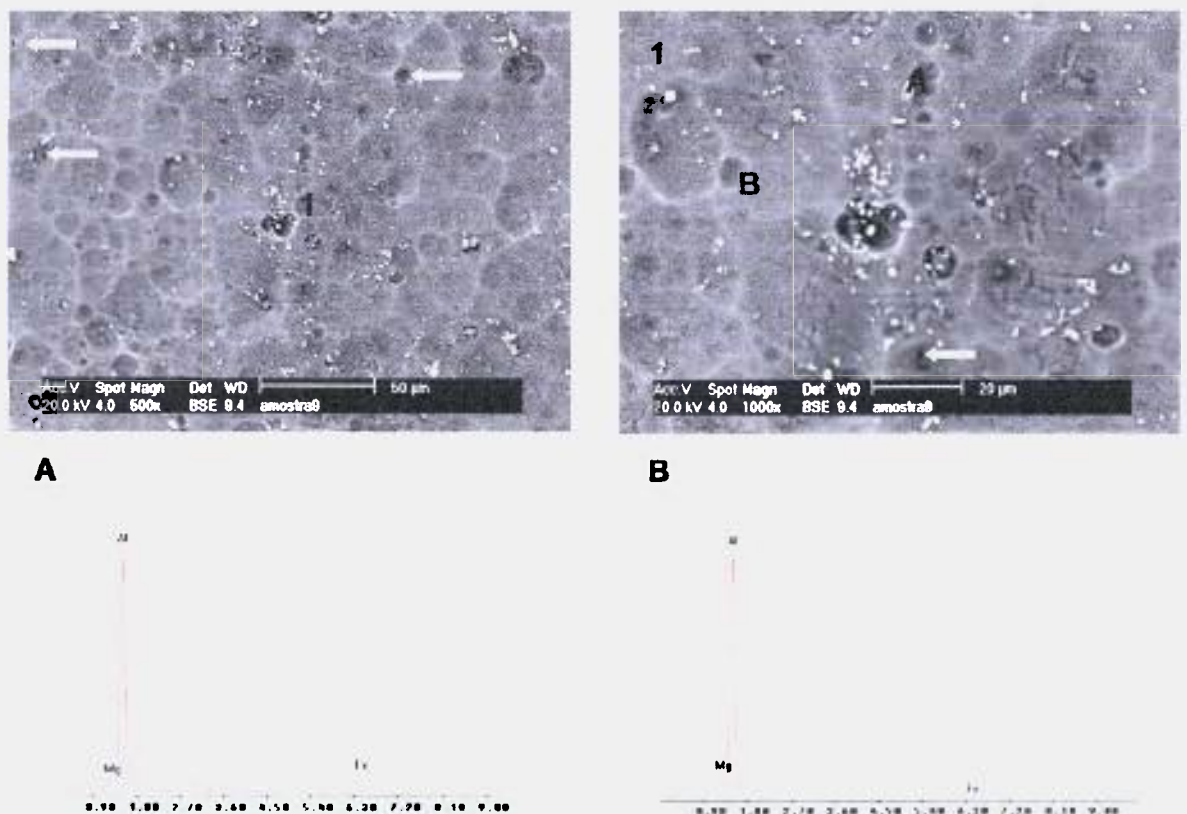
Figura 6.12, exibindo superfície com grande quantidade de partículas de segunda fase ricas em ferro. Entretanto, a presença de cloretos nesta solução promoveu nucleação de pites pequenos e rasos na superfície da amostra, como indicam as setas em branco nas micrografias apresentadas na Figura 6.12.



**Figura 6.11 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva da partícula de segunda fase presente na região A das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e ataque em solução de hidróxido de sódio.**

Micrografias de 10 pontos aleatórios com aumento de 1000 vezes foram obtidas para os tratamentos 1, 3, 4 e 5 por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram analisadas em “software” de análise de imagem para avaliar o efeito do tratamento na superfície, particularmente na diminuição de partículas de segunda fase e na formação de pites,

grandes ou pequenos. A Figura 6.13 exibe as imagens após análise com o “software” e a Tabela 6.4 mostra os valores de fração de área, média e desvio padrão, para 10 regiões da amostra submetida a cada um destes tratamentos. Os valores demonstram uma ligeira diminuição de partículas de segunda fase ricas em ferro quando as amostras da liga AA5052H32 são submetidas ao tratamento 3, e um aumento superior a 80% em área destas partículas de segunda fase, quando submetidas ao tratamento 5. O tratamento 4, se por um lado promove a remoção da maior parte das partículas de segunda fase, por outro, promove um aumento de 14% em média na área de regiões correspondentes a cavidades, sendo que parte destas cavidades apresentam-se com pequeno diâmetro e grande profundidade, ou seja, pites, e podem favorecer a penetração localizada da corrosão.



**Figura 6.12 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva da partícula de segunda fase presente nas regiões A e B das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom seguida de enxágüe e ataque em solução 3M de hidróxido de sódio contendo 0,5M de cloreto de sódio e 0,5M de sulfato de sódio por 30 minutos.**

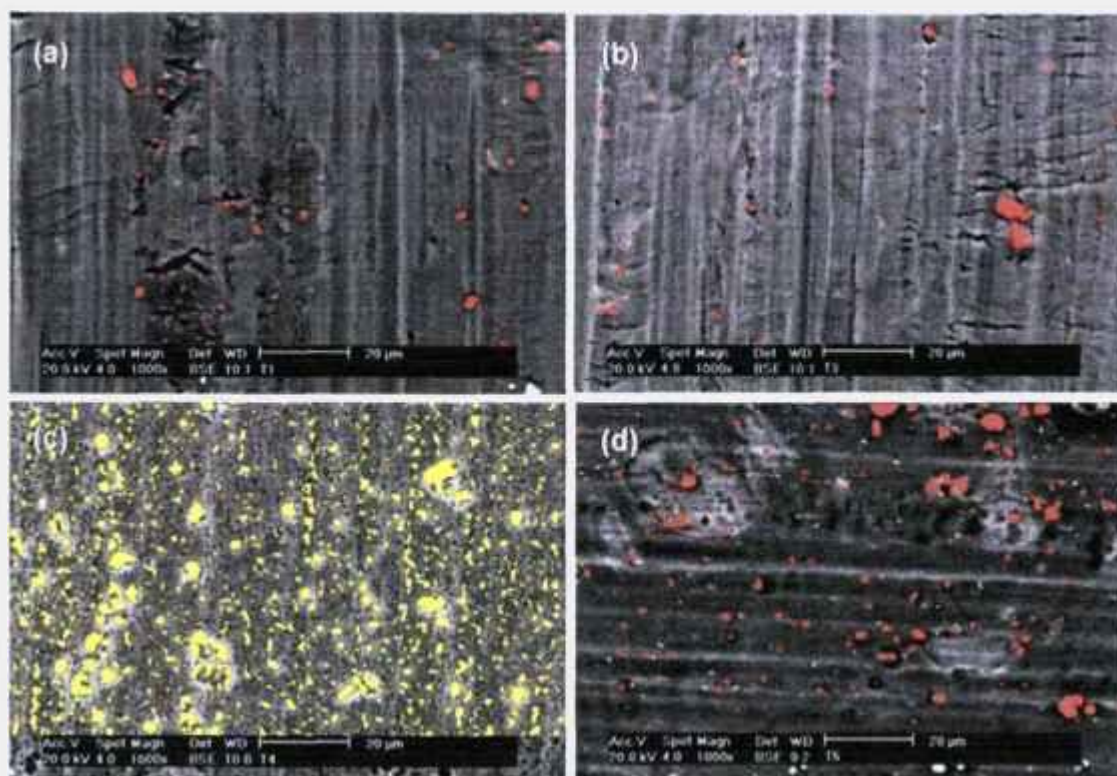
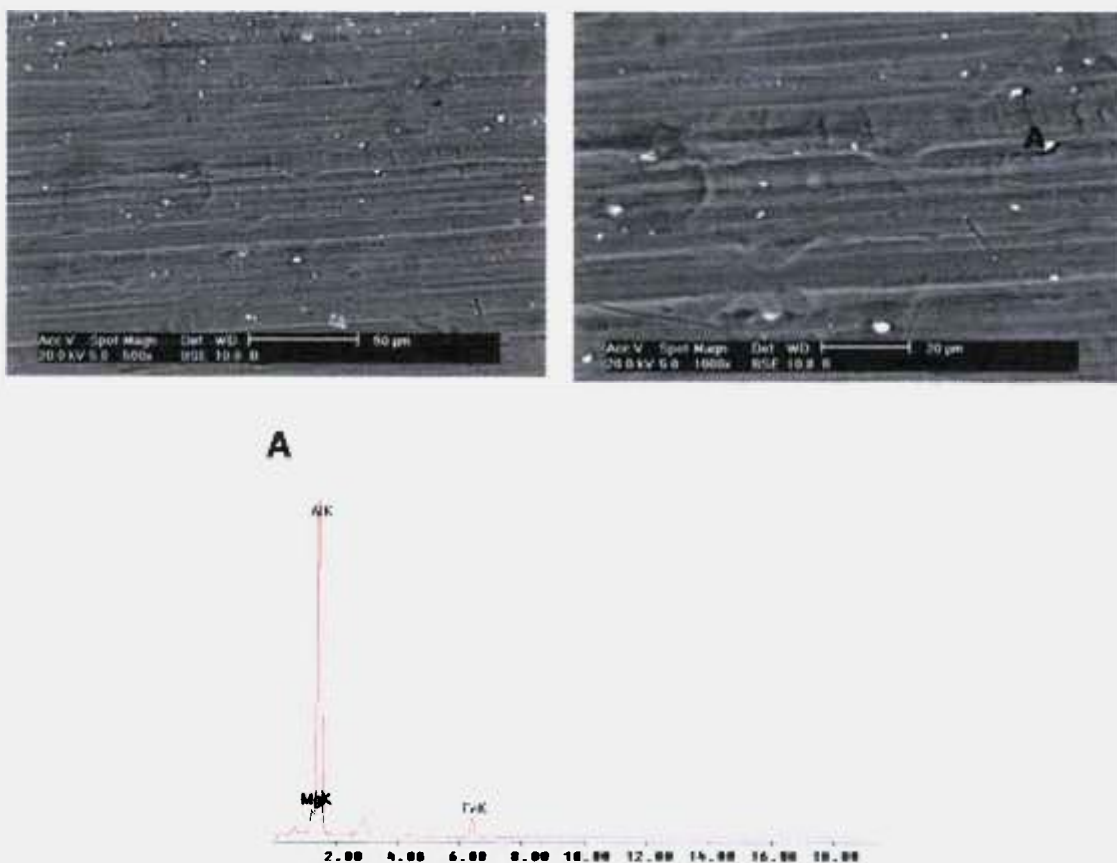


Figura 6.13 – Micrografias após processamento em analisador de imagens, sendo (a) para tratamento 1, (b) tratamento 3, (c) tratamento 4, e, (d) tratamento 5. Pontos em vermelho indicam presença de partículas de segunda fase ricas em ferro, e pontos em amarelo, pites e porosidades desenvolvidos durante o tratamento superficial.

Tabela 6.4 – Fração em área de partículas de segunda fase ricas em ferro e de cavidades rasas e fundas resultantes dos tratamentos 1, 3, 4, e, 5.

Tratamento	Partículas de segunda fase ricas em ferro (%)		Cavidades (%)	
	Média	desvio padrão	Média	Desvio padrão
1	1,25	0,51	não determinado	não determinado
3	0,97	0,52	não determinado	não determinado
4	não determinado	não determinado	14,12	1,33
5	3,66	0,80	0	0

O tratamento 6 produziu superfícies com menor quantidade de partículas de segunda fase ricas em ferro, em comparação à superfície da amostra como recebida. A Figura 6.14 exibe a micrografia da superfície da amostra submetida ao tratamento 6, onde se observa que apesar da pequena diminuição de partículas de segunda fase, não ocorreu ataque da matriz, notando-se as marcas de laminação semelhantes às da amostra como recebida. O filme formado durante a passivação é muito fino e, portanto, não é detectado por microscopia eletrônica de varredura.



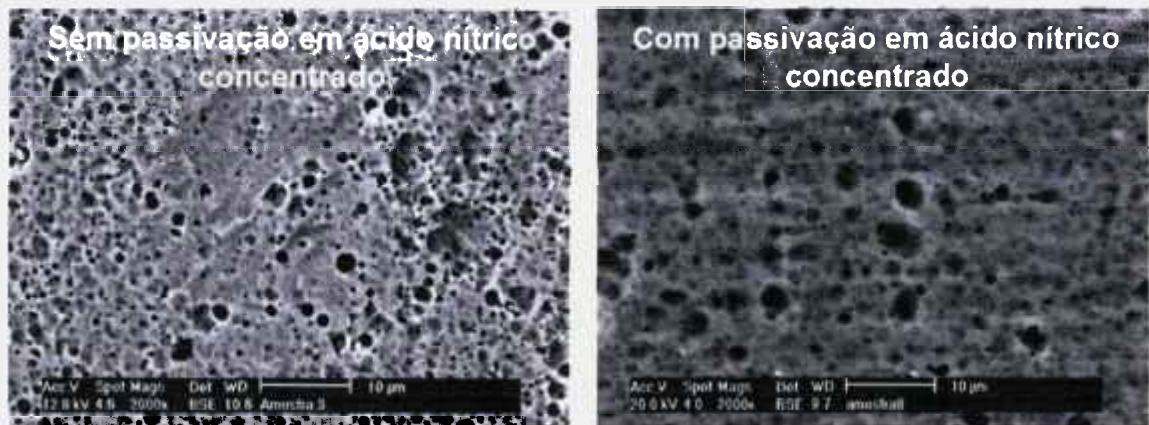
**Figura 6.14 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 e espectros de energia dispersiva (ED) do intermetálico presente na região A das micrografias. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom seguida de enxágüe e passivação em ácido nítrico concentrado.**

O efeito do ataque por imersão em ácido nítrico concentrado foi avaliado imergindo corpos-de-prova em solução de ácido nítrico concentrado após os seguintes tratamentos: “a” desengraxe seguido por enxágüe e imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e, “b” imersão em solução de hidróxido de sódio seguido de enxágüe. As Figuras 6.15 e 6.16 exibem as micrografias das superfícies correspondentes aos tratamentos “a” e “b”, respectivamente, e nas condições antes e após tratamento de passivação em ácido nítrico. Nota-se que o estágio de passivação em ácido nítrico 65% promoveu ligeiro ataque superficial promovendo pequena redução dos precipitados de segunda fase na superfície. É reportado na literatura que a imersão em ácido nítrico é benéfica para alumínio puro causado pela sua passivação (Blanc et al., 2003), entretanto o ataque da superfície indicado microscopia eletrônica de varredura para a liga AA5052H32, foi apoiado por ensaios de perda de massa de amostras da liga AA5052H32 (após limpeza em álcool etílico seguido por imersão em ácido nítrico PA), conforme mostra a Figura 6.17.

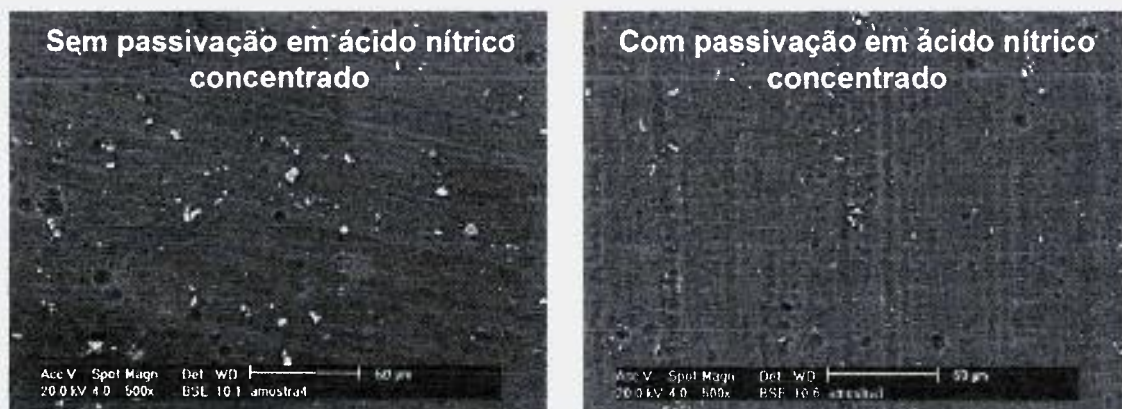
Dos vários tratamentos testados, apenas as amostras que foram atacadas em solução ácida, contendo ácido nítrico e ácido fluorídrico, apresentaram minimização significativa das marcas de laminação e, também, diminuição da quantidade de partículas de segunda fase na superfície da amostra. Entretanto, a presença de ácido fluorídrico na solução de ataque promoveu a formação de pequenos pites, o que pode aumentar a susceptibilidade à corrosão localizada.

Em todas as amostras, o espectro de energia dispersiva indicou a composição da matriz da liga estudada rica em alumínio e magnésio, sendo também observada a presença de dois tipos de partículas de segunda fase, um tipo rico em Al-Mg-Fe e, o outro, observado apenas para os tratamentos 2 e 4, rico em Al-Mg-Fe-Cr. As partículas de segunda fase ricas em Al-Fe-Mg possuem distribuição heterogênea com tamanho variável de 2  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , enquanto as partículas de segunda fase ricas em alumínio/ferro/magnésio/cromo apresentaram

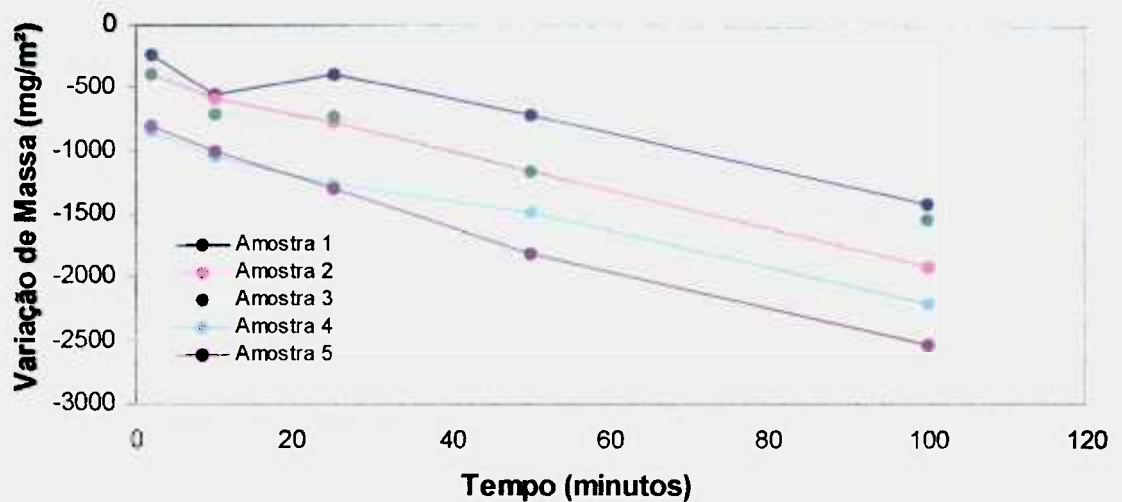
tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . Observa-se que as partículas de segunda fase ricas em Al, Fe e Mg seguem preferencialmente as ranhuras, ou marcas de laminação presentes nas amostras.



**Figura 6.15 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom, seguida de enxágüe e desengraxe em solução de média alcalinidade, enxágüe e imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico, sem e com passivação em ácido nítrico concentrado.**



**Figura 6.16 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de alumínio. Amostra após limpeza em álcool etílico com auxílio de ultrassom seguida de enxágüe e passivação em ácido nítrico concentrado.**



**Figura 6.17 – Resultados de ensaio gravimétrico para amostras como recebidas após limpeza em álcool etílico. Resultados obtidos pela imersão destas em ácido nítrico 65% por tempos de 2, 10, 25, 50, e, 100 minutos à temperatura de 25°C.**

### Considerações Gerais

A amostra estudada da liga AA5052H32 apresentou superfície com fissuras e ranhuras provavelmente do processo de laminação. Foram encontrados dois tipos de precipitados de segunda fase, um mais poroso e outro mais compacto, cujas composições continham os elementos Al/Mg/Fe e Al/Mg/Fe/Cr, respectivamente. O precipitado com cromo em sua composição foi observado com maior frequência apenas nas amostras polidas. Nas amostras submetidas a tratamento químico foram observados apenas precipitados de Al/Mg/Fe, sugere-se que precipitados contendo cromo não tenham sido encontrados em amostras após tratamento químico devido ao seu pequeno tamanho. A composição da matriz foi determinada por EDS sendo detectados por esta técnica apenas Alumínio e Magnésio, o último elemento apresentando-se em concentração em torno de 3,5%.

O efeito do estágio com desengraxante comercial promoveu brando ataque à superfície estudada. Industrialmente o uso deste desengraxante é utilizado principalmente para

remoção de resíduos oleosos, mas o uso deste na liga de Al AA5052H32 causou o ataque e remoção de partículas de segunda fase. Foi estudado também o efeito do ataque ácido, pela imersão das amostras em solução de ácido nítrico e fluorídrico, nas características da superfície da liga. Foi observado que este último tratamento promove eliminação parcial dos precipitados de segunda fase presentes na superfície da liga de alumínio. Entretanto, a alta agressividade da solução ácida, além de promover a remoção destes precipitados, proporcionou a formação de cavidades rasas por toda a superfície (aproximadamente 14% da área da superfície). Foi avaliada a influência do estágio de desengraxe anterior à decapagem em meio ácido nas características superficiais após ataque ácido, mas notou-se que aparência superficial das amostras era a mesma para aquelas que só sofreram ataque ácido e aquelas com desengraxe seguido por ataque ácido, isto é, isenção de precipitados e presença de cavidades rasas.

O efeito do ataque da liga AA5052H32 em solução de hidróxido de sódio e em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos, nas características superficiais, foi também avaliado. Foi observado comportamento análogo para ambas as soluções alcalinas, notando-se alta intensidade de ataque superficial. Estas amostras, quando observadas por MEV, exibiram superfícies com maior quantidade de precipitados de segunda fase, cerca de 3 vezes maior, em comparação com as amostras como recebidas.

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETRÓQUÍMICO DA LIGA AA5052H32 APÓS DIVERSOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS**

**7.1 Caracterização eletroquímica da liga AA5052H32 em solução de sulfato de sódio contendo cloreto, após vários tratamentos de superfície.**

Amostras foram preparadas conforme tratamentos indicados na Tabela 6.2 (capítulo 6). Em seguida, as amostras foram imersas em solução naturalmente aerada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M com 150 mg/L de ions cloreto (adicionados como cloreto de sódio), por 24 horas, cujo pH foi mantido entre 6,5 e 7,5. Após este período, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto, após a estabilidade deste ter sido atingida. Após o término dos ensaios de EIE, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica anódica.

A Figura 7.1 exibe os resultados de EIE para as amostras como recebidas. Os diagramas de Bode indicam a presença de duas constantes de tempo. Foi observado que em altas frequências todas as amostras apresentaram boa reprodutibilidade, entretanto para região de baixas frequências observou-se uma menor reprodutibilidade dos resultados. As variações observadas na baixa frequência podem estar associadas com as imperfeições, tais como ranhuras, fissuras, e partículas de segunda fase na superfície da liga como recebida. Os resultados indicaram menor resistência à corrosão de uma das três amostras, o que deve ter sido causado pela maior quantidade de partículas de segunda fase e/ou defeitos nesta amostra. Os diagramas de Bode exibidos podem sugerir uma camada duplex de óxido para a superfície do alumínio AA5052 H32, sendo a constante de tempo em altas frequências associada com

uma camada mais externa e porosa de óxidos e, a constante de tempo em baixas frequências, provavelmente associada com uma camada mais compacta, atuando como barreira.

A Figura 7.2 exibe uma das curvas de polarização potenciodinâmica anódica representativa da amostra como recebida. Observa-se que para baixas sobretensões, apesar das baixas densidades de corrente obtidas, há um aumento de corrente com o aumento de potencial, indicando que o crescimento do filme de óxido superficial é insuficiente para compensar o aumento de sobretensão ou que algum processo de dissolução está ocorrendo. Em potenciais de aproximadamente -350 mV, o material passa a exibir comportamento típico de material passivo até aproximadamente -30 mV quando ocorre o aumento brusco de corrente, indicando quebra do filme passivo.

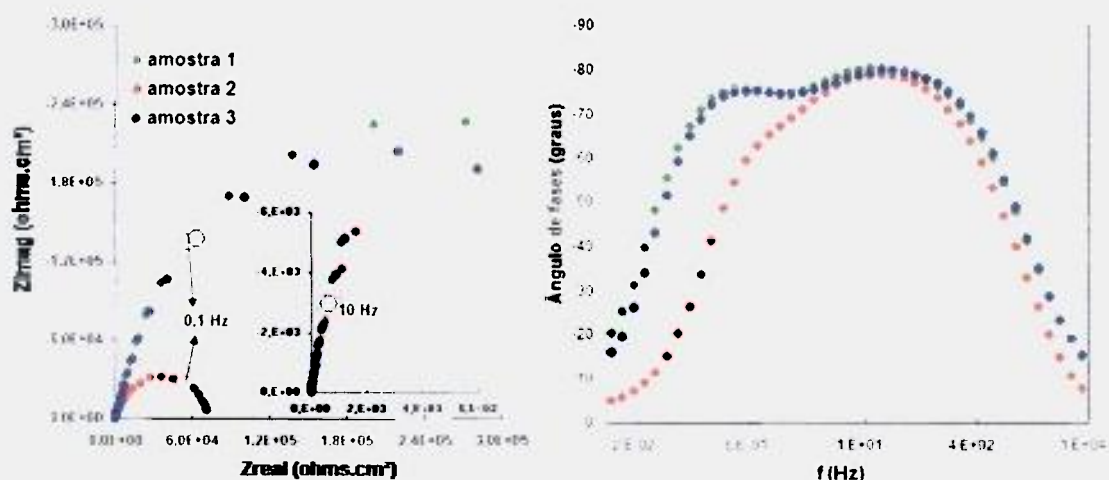


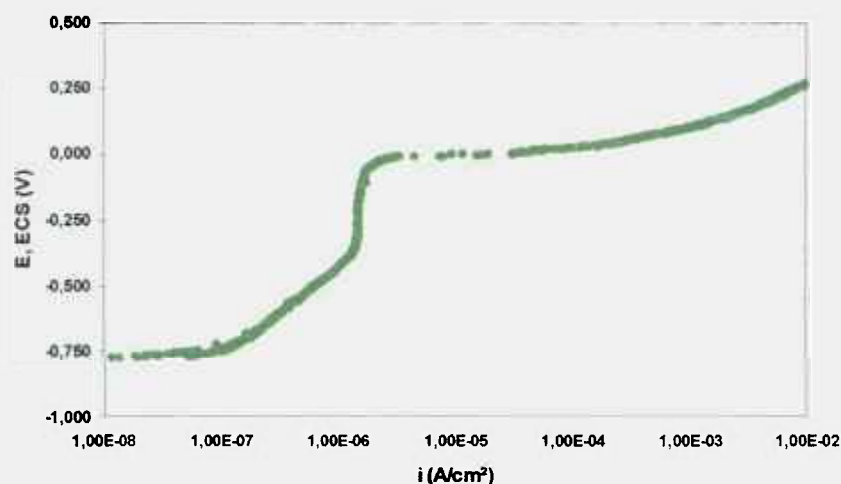
Figura 7.1 – Diagramas de EIE para amostras como recebidas. Resultados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.

A Tabela 7.1 exibe os valores extraídos das curvas de polarização anódica para cinco amostras ensaiadas. Nota-se grande desvio nos resultados de  $E_{CA}$ ,  $E_{PITE}$ , e, sobretensão para quebra da película passiva. A amostra 4 apresenta valores significativamente mais nobres de  $E_{PITE}$  e maior valor de sobretensão para quebra de película passiva em relação às demais

amostras. Estes resultados indicam grande heterogeneidade da superfície da amostra como recebida.

**Tabela 7.1 – Resultados de  $E_{ca}$ ,  $E_{píte}$  e sobretensão até quebra do filme passivo, obtidos das curvas de polarização das amostras na condição como recebida (tratamento 1)**

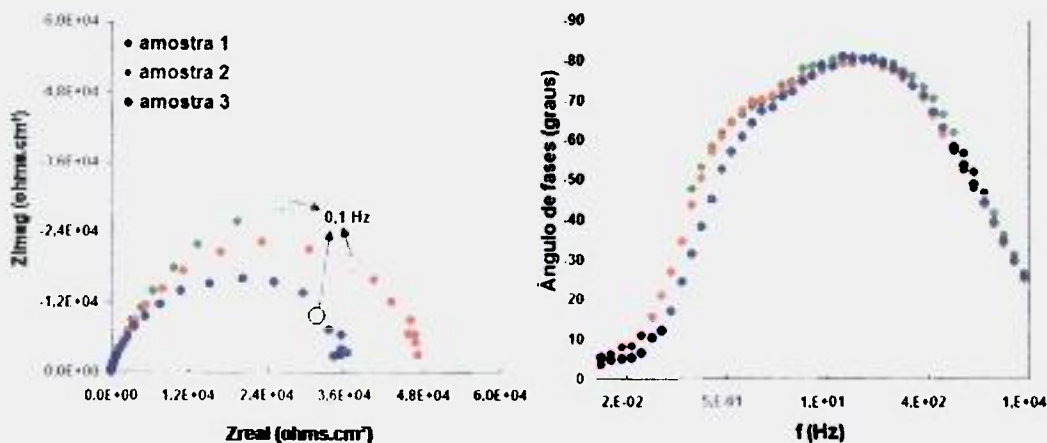
Amostra	$E_{CA}$ (V vs ECS)	$E_{PITE}$ (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
1	-0,736	-0,048	0,688
2	-0,951	-0,107	0,844
3	-0,772	-0,175	0,597
4	-0,743	0,178	0,921
5	-0,612	-0,035	0,577
Desvio Padrão	0,122	0,133	0,152
Média	-0,763	-0,038	0,725



**Figura 7.2 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para amostra da liga AA5052H32 na condição como recebida. Resultado obtido em solução 0,5M de  $Na_2SO_4$ , naturalmente aerada (pH 7,0), com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

A Figura 7.3 exibe os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos para as amostras de alumínio após desengraxe alcalino. Os resultados indicam duas constantes de tempo, sendo que

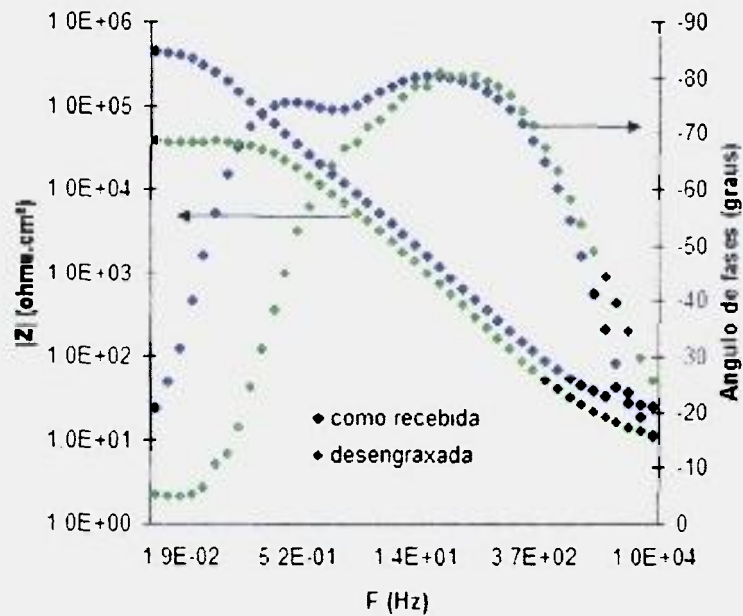
a constante de tempo em baixas frequências aparece como um pequeno ombro devido à interação com a constante de tempo em altas frequências. Este resultado indica que o mecanismo de reação não foi alterado em relação ao da amostra como recebida. Entretanto, foram obtidos valores menos capacitivos na região de baixas frequências para as amostras desengraxadas e valores de impedância aproximadamente 10 vezes inferiores aos das amostras como recebidas. A diferença nos ângulos de fase e no valor de impedância em regiões de baixas frequências deve estar associada com a dissolução parcial do óxido superficial, formado ao ar no processo de laminação, durante imersão na solução de desengraxe alcalino, o que resulta em menor espessura do óxido nas amostras após tratamento 2.



**Figura 7.3 – Resultados de EIE para amostras da liga AA5052H32 após desengraxe alcalino, obtidos para 1 dia de imersão em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.**

A Figura 7.4 compara os resultados de EIE para amostras da liga AA5052 H32 nas condições como recebida e desengraxada. Observam-se maiores diferenças nos resultados dos dois tipos de superfície em regiões de média a baixas frequências, notando-se que a amostra como recebida possui constantes de tempo mais separadas e mais capacitivas a baixas frequências. Esta diferença foi previamente associada com a diminuição da espessura do filme

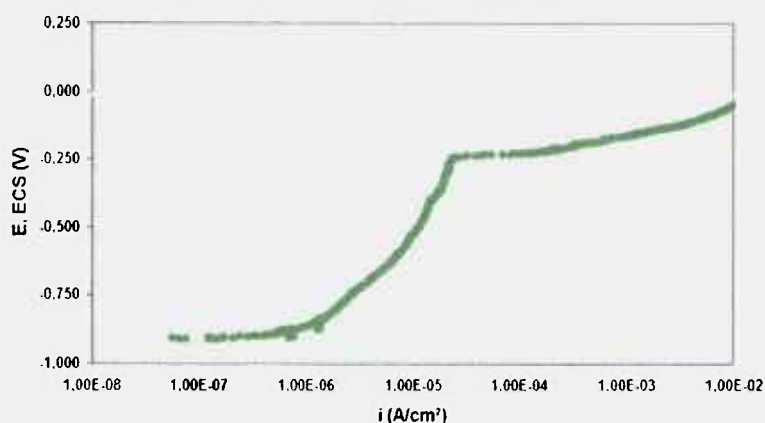
de óxido na superfície, devido ao ataque pela solução de desengraxe alcalino. O efeito benéfico do desengraxe químico, pela remoção parcial de partículas de segunda fase ricos em ferro, ocorreu no aumento da reprodutibilidade dos resultados, conforme indicado na Tabela 7.2.



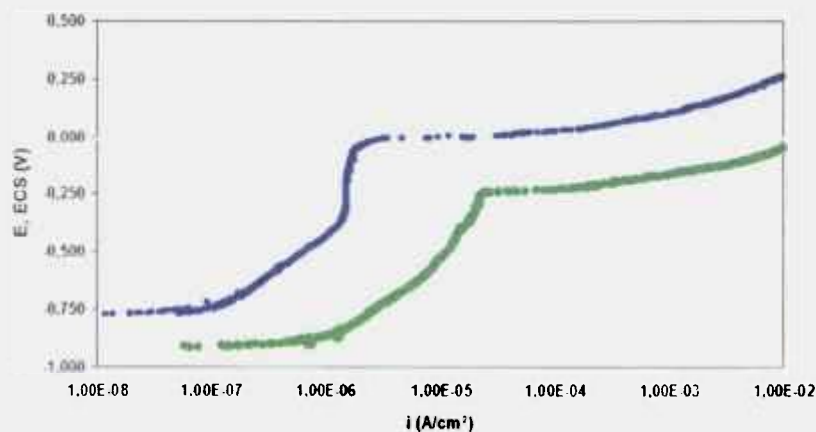
**Figura 7.4 – Diagramas de Bode para amostras como recebida e desengraxada em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0), e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**

Uma curva típica de polarização para amostra após desengraxe alcalino é mostrada na Figura 7.5. Embora se note que para a amostra desengraxada houve um aumento contínuo da densidade de corrente com o aumento da sobretensão, e não tenha sido observado um trecho típico de material passivo, densidades de corrente relativamente baixas, foram observadas até aproximadamente -250 mV, e em potenciais próximos a este último, ocorre um aumento brusco da corrente, devido à quebra da película passiva. O aumento contínuo da densidade de corrente a baixas sobretensões indica um processo de dissolução ativa facilitado pela presença de precipitados na superfície, mesmo após desengraxe, levando à formação de micropilhas. Este aumento de corrente poderia também refletir um balanço entre a taxa de varredura,

relativamente alta, e uma resposta lenta de crescimento do filme de óxido. A Figura 7.6 compara as curvas de polarização para os dois tipos de superfície, notando-se maiores valores de densidade de corrente para a amostra desengraxada em comparação à como recebida. Estes resultados apóiam os de EIE que indicaram menores impedâncias para as amostras após desengraxe alcalino sugerindo menor resistência à corrosão para estas em relação ao material como recebido o que se deve à remoção parcial do óxido superficial protetor durante o desengraxamento.



**Figura 7.5 – Curva de polarização típica para a liga AA5052 H32 desengraxada e imersa por um dia em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.**



**Figura 7.6 – Curvas de polarização para amostras da liga AA5052H32 nas condições: (a) como recebida (azul) e, (b) desengraxada (verde). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

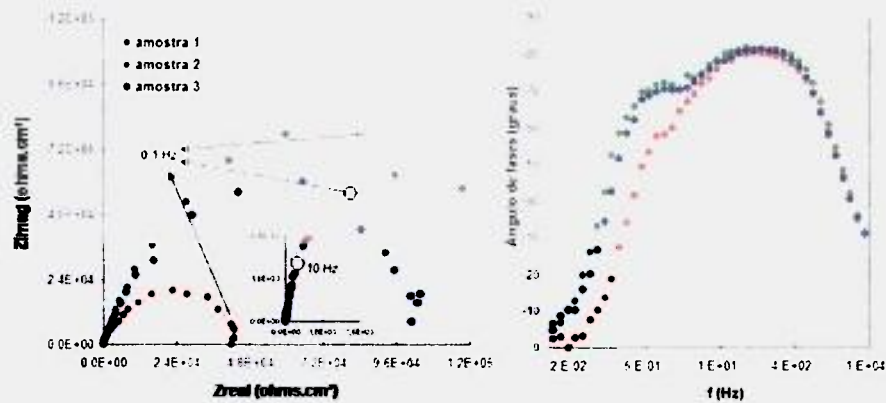
Convém citar que apesar da aparente menor resistência à corrosão para amostra desengraxada, a Tabela 7.2 mostra menores desvios nos resultados obtidos para as amostras desengraxadas comparadas com as da amostra como recebida indicando menor heterogeneidade superficial para as primeiras. É importante citar que, embora industrialmente, o estágio de desengraxe alcalino seja usado para remoção de sujidades oleosas, tais como óleos de estampagem, ceras de polimento, e óleos protetivos, durante este desengraxe ocorre também a remoção de óxidos e de alguns precipitados, conforme foi comprovado pela observação da superfície. O estágio de desengraxe foi utilizado apenas para simular o processo industrial, pois a amostra havia sido previamente limpa em álcool com auxílio de ultrassom.

**Tabela 7.2 – Resultados de  $E_{CA}$ ,  $E_{PITE}$  e sobretensão até quebra do filme passivo, obtidos das curvas de polarização das amostras após desengraxe alcalino (tratamento 3).**

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{CA}</math> (V vs ECS)</b>	<b><math>E_{PITE}</math> (V vs ECS)</b>	<b>Sobretensão para quebra do filme passivo (V)</b>
<b>1</b>	-0,833	-0,222	0,611
<b>2</b>	-0,908	-0,244	0,664
<b>3</b>	-0,895	-0,271	0,624
<b>4</b>	-0,716	-0,113	0,603
<b>5</b>	-0,927	-0,126	0,801
<b>Desvio Padrão</b>	0,086	0,071	0,082
<b>Média</b>	-0,856	-0,195	0,661

A Figura 7.7 exibe os diagramas de Nyquist e Bode para a liga AA5052 H32 após desengraxe seguido de enxágüe e decapagem em solução de ácido nítrico e fluorídrico. Nesta figura observam-se claramente duas constantes de tempo. Os valores de impedância a baixas frequências são da ordem de 2 vezes maiores comparados com os das amostras após apenas desengraxe alcalino. Tanto em regiões de alta frequência como em regiões de médias a baixas

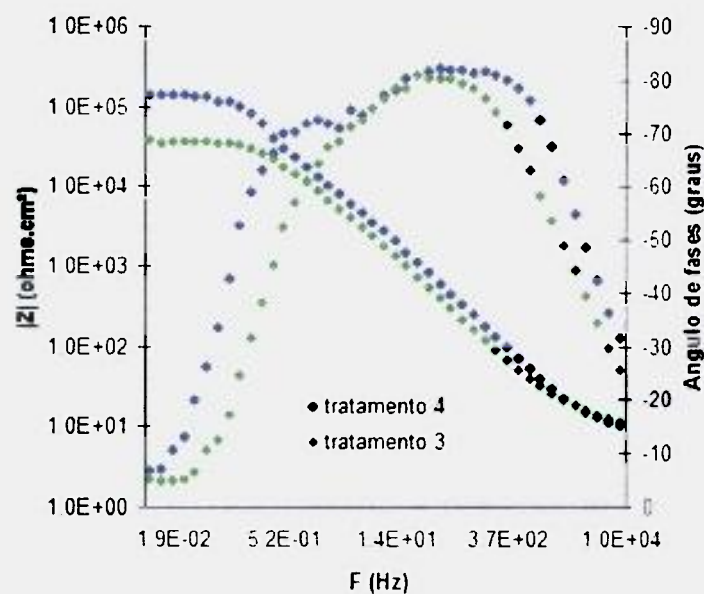
freqüências observam-se maiores ângulos de fase para as amostras tratadas em solução de ácido nítrico e fluorídrico, em comparação com as amostras apenas desengraxadas. Nota-se também melhor separação das constantes de tempo, comportamento mais capacitivo e, cinéticas de reação mais lentas para amostras que sofreram ataque ácido. Observa-se também menor variabilidade dos resultados para estas amostras quando comparadas com as amostras apenas desengraxadas, como mostra a Tabela 7.3, indicando que o estágio de ataque ácido promove uma superfície mais homogênea em composição química, o que de fato foi comprovado. A diminuição da atividade superficial em consequência da remoção de precipitados é a principal causa deste resultado.



**Figura 7.7 – Resultados de EIE para amostras da liga AA5052 H32, desengraxadas e decapadas em solução de ácido nítrico e fluorídrico. Dados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**

A comparação dos resultados de EIE para amostras desengraxadas com os de amostras desengraxadas e atacadas em solução ácida é mostrada na Figura 7.8. As maiores impedâncias foram associadas às amostras que sofreram ataque ácido, principalmente nas baixas freqüências. Variações encontradas para as amostras desengraxadas e aquelas desengraxadas e imersas em solução de ácido nítrico e fluorídrico devem estar associadas: (a) à

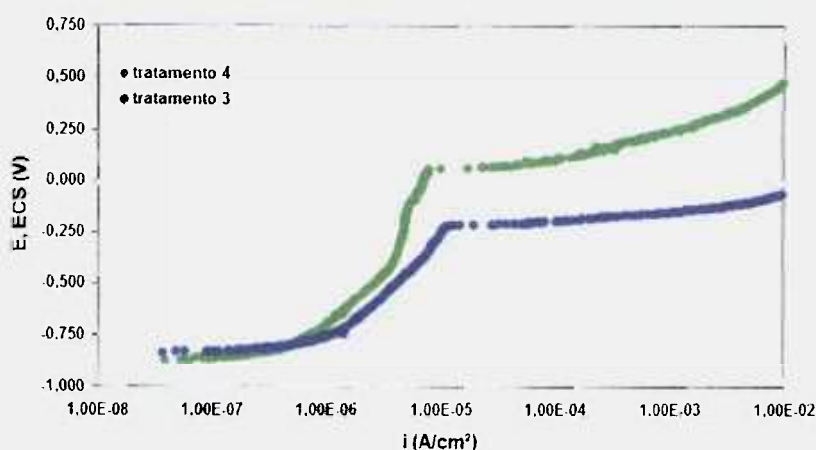
menor quantidade de partículas de segunda fase nestas últimas e (b) formação de um filme com menos falhas na superfície destas últimas. Entretanto, se a remoção de partículas de segunda fase pela imersão em solução ácida resulta em maior homogeneidade do filme de óxido, por outro lado, o ataque ácido promove a formação de cavidades (capítulo 6), o que pode eventualmente diminuir a resistência à corrosão localizada do material.



**Figura 7.8 – Diagramas de Bode para a liga AA5052 H32 após desengraxe (tratamento 3) e desengraxe seguido de decapagem ácida (tratamento 4). Resultados obtidos em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**

Os diagramas de Bode exibidos podem sugerir uma camada duplex de óxido para a superfície do alumínio AA5052 H32, sendo a constante de tempo em altas frequências associada com uma camada mais externa e porosa de óxidos e, a constante de tempo em baixas frequências, provavelmente associada com uma camada mais compacta, atuando como barreira. A Figura 7.9 mostra curvas típicas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras submetidas aos tratamentos 3 e 4. Embora as amostras preparadas pelos tratamentos 3

e 4 apresentem potenciais de circuito aberto próximos, o efeito benéfico do ataque ácido é indicado na curva de polarização. Menores densidades de correntes são associadas a este último tratamento indicando filme de óxido mais resistente e maior resistência à corrosão por pite. Os valores de potencial de circuito aberto, potencial de pite e sobretensão para quebra de óxido obtidos das curvas de polarização, para amostras após tratamento 4 são dados na Tabela 7.3.



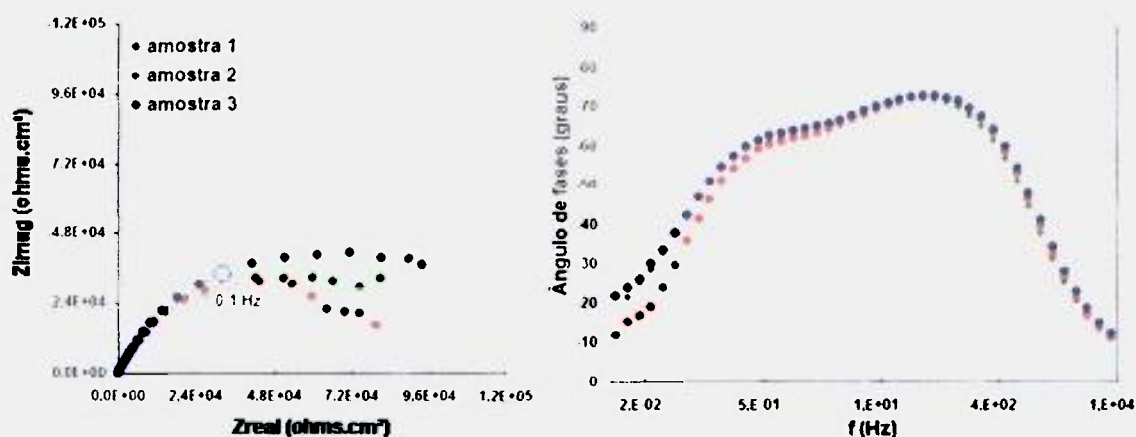
**Figura 7.9 – Curvas de polarização para amostras da liga AA5052 H32 desengraxada (tratamento 3) e desengraxe seguido de decapagem ácida (tratamento 4). Resultados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

A Figura 7.10 exibe os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras limpas em álcool etílico e imersas em solução de hidróxido de sódio por 5 minutos. Foi observada boa reprodutibilidade no resultado destas amostras para frequências superiores a 0,1 Hz, sendo que para regiões de baixa frequência (de 0,1 Hz a 0,01 Hz), nota-se uma pequena dispersão dos resultados. Os diagramas de Nyquist, exibem valores de impedância para o tratamento 5 equivalentes aos obtidos para o tratamento 4 (amostras desengraxadas e atacadas em solução de ácido nítrico e fluorídrico). Entretanto, nota-se arco capacitivo, mais achatado para as amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio, indicando superfície mais heterogênea comparada com a da amostra atacada em solução ácida. A observação da superfície por MEV

confirma esta observação, notando-se uma maior proporção de área superficial ocupada por partículas de segunda fase nas amostras que sofreram ataque em meio alcalino.

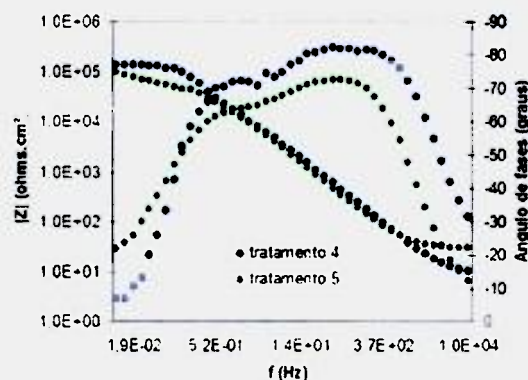
**Tabela 7.3 – Resultados de  $E_{CA}$ ,  $E_{PITE}$  e sobretensão até quebra do filme passivo, obtido das curvas de polarização das amostras desengraxe e ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico (tratamento 4).**

Amostra	$E_{ca}$ (V vs ECS)	$E_{pite}$ (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
1	-0,875	0,054	0,923
2	-0,945	-0,021	0,924
3	-0,914	0,071	0,985
4	0,927	-0,030	0,897
5	-0,909	0,188	1,097
Desvio Padrão	0,026	0,088	0,080
Média	-0,914	0,052	0,967

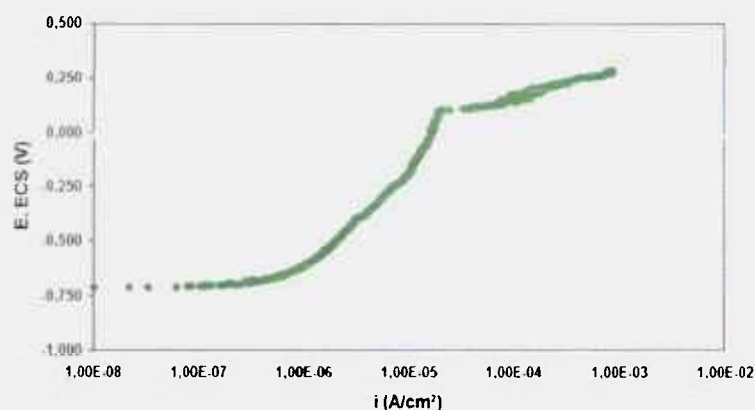


**Figura 7.10 – Resultados de EIE para amostras da liga AA 5052 H32 após limpeza em álcool etílico e ataque em solução de hidróxido de sódio. Dados obtidos em solução 0,5 M de  $Na_2SO_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**

Conforme exibe a Figura 7.11, amostras que sofreram ataque em solução alcalina apresentaram menores ângulos de fase em quase toda a faixa de frequências analisada. Curva de polarização típica para amostras submetidas ao tratamento 5, (ataque em solução de hidróxido de sódio) é exibida na Figura 7.12. Os valores obtidos das curvas de polarização das amostras que sofreram este tratamento são dados na Tabela 7.4. Observa-se potenciais de circuito aberto mais nobres para amostras após tratamento em solução de NaOH em comparação às amostras submetidas aos outros tratamentos, e potenciais de pite próximos aos obtidos para as amostras após tratamento 4. Apesar dos altos valores de potencial de pite para este tipo de superfície, não é observado comportamento típico de material passivo em toda a faixa de potenciais varrida. A presença de grande quantidade de partículas de segunda fase na superfície causa o aumento da atividade superficial e dificultam a formação de um filme óxido com características altamente protetoras sobre esta superfície. Este tratamento produz uma proporção significativa de partículas de segunda fase, catódicas em relação à matriz, causando a polarização da matriz e elevação do potencial de circuito aberto. Os resultados das curvas de polarização e a análise das micrografias da superfície após ataque em solução de hidróxido de sódio (capítulo 6), apóiam os resultados de impedância, indicando a presença de grande heterogeneidade da superfície.



**Figura 7.11 – Diagramas de ângulo de fase de Bode para amostra preparada por desengraxe em solução comercial seguido de decapagem em solução ácida (tratamento 4), e amostra preparada por imersão em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**



**Figura 7.12 – Curva de polarização típica para amostra da liga AA5052H32 após ataque em solução de hidróxido de sódio. Dados obtidos em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

As amostras limpas em álcool etílico e atacadas em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos apresentaram maior proporção de área superficial devido às partículas de segunda fase em relação à amostra como recebida, porém similar às amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio (Tratamento 5). A Figura 7.13 exibe os diagramas de Nyquist e Bode para estas últimas amostras, após 1 dia de imersão na solução de ensaio. Observam-se boa reprodutibilidade para as três amostras em frequências superiores a 0,1 Hz, sendo que para regiões de baixas frequências (de 0,1 Hz à 0,01Hz) nota-se maior dispersão dos resultados. A presença de arcos capacitivos achatados, como os obtidos para as amostras preparadas por ataque em solução de hidróxido de sódio, sugere mecanismos similares para os dois tipos de superfície e grande heterogeneidade em resultado destes tratamentos. A micrografia exibida na Figura 6.12 (capítulo 6) apóia esta hipótese.

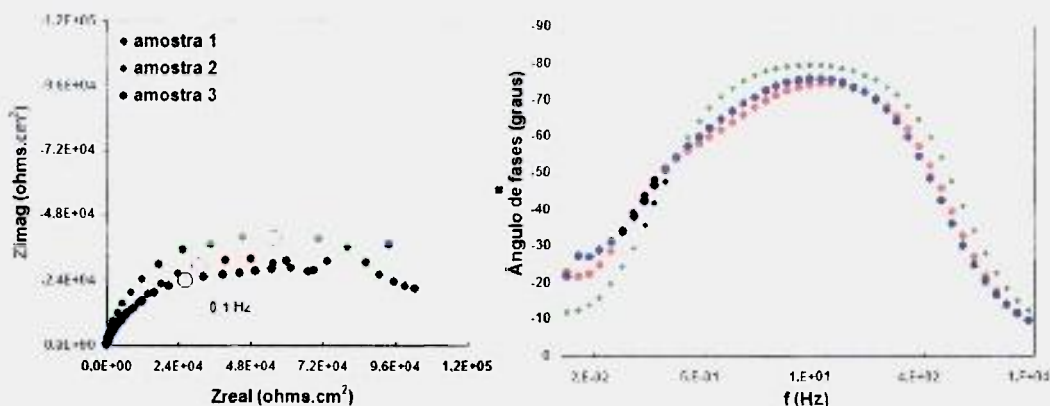


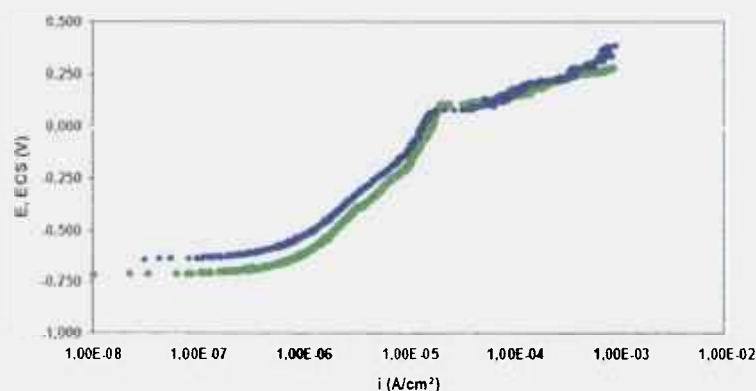
Figura 7.13 – Resultados de EIE para amostras limpas em álcool etílico e seguidas de ataque químico em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (tratamento 9). Dados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.

Tabela 7.4 – Valores médios e desvio padrão para Eca, Epite e Sobretensão para quebra do filme passivo, extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5)

Amostra	Eca (V vs ECS)	Epite (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
1	-0,640	0,074	0,714
2	-0,670	0,103	0,773
3	-0,715	0,019	0,734
4	-0,738	-0,168	0,570
5	-0,878	-0,100	0,778
Desvio Padrão	0,092	0,116	0,085
Média	-0,728	-0,014	0,714

A Figura 7.14 exibe curva de polarização típica das amostras submetidas ao tratamento em solução de hidróxido de sódio com adição de cloretos e sulfatos. Os valores extraídos das curvas de polarização das amostras submetidos a este tratamento são mostrados na Tabela 7.5. Observa-se comportamento semelhante ao obtido para as amostras preparadas conforme tratamento 5 sugerindo: (a) ausência de região passiva típica, provavelmente pela

baixa cinética de crescimento do filme de óxido para compensar a taxa de varredura de potencial relativamente alta, (b) baixas densidades de corrente, e, (c) potenciais de pite próximos a 0 V. Os resultados obtidos por EIE e por polarização potenciodinâmica não exibiram diferenças significativas para os tratamentos 5 e 9, conforme indica a Figura 7.14.



**Figura 7.14 – Curvas de polarização para amostras imersas em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (curva azul: tratamento 9) ou em solução de hidróxido de sódio (curva verde: tratamento 5). Dados obtidos, em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

**Tabela 7.5 – Valores médios e desvio padrão para Eca, Epite e Sobretensão para quebra do óxido extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio contendo cloretos e sulfatos (tratamento 9).**

<b>Amostra</b>	<b>Eca (V vs ECS)</b>	<b>Epite (V vs ECS)</b>	<b>Sobretensão para quebra do filme passivo (V)</b>
<b>1</b>	-0,794	0,032	0,826
<b>2</b>	-0,848	-0,022	0,826
<b>3</b>	-0,884	-0,140	0,744
<b>4</b>	-0,806	-0,111	0,695
<b>5</b>	-0,823	-0,013	0,810
<b>Desvio Padrão</b>	0,034	0,072	0,058
<b>Média</b>	-0,831	-0,051	0,780

### 7.1.1 Caracterização dos pites formados

A micrografia exibida na Figura 7.15 indica que a nucleação, o crescimento e a estabilização dos pites ocorreram em áreas próximas às partículas de segunda fase ricas em Fe e Mg, independente do tratamento efetuado na amostra. Foi observada formação de três tipos diferentes de pites, sendo dois pites de grande diâmetro, entre aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e um terceiro tipo de pite de pequeno diâmetro, aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ . Observa-se também que em solução contendo HF, ocorreu ataque localizado na região dos precipitados de segunda fase ricos em ferro, aparentemente ocorrendo a dissolução de parte deste, conforme indicado na Figura 7.15 B. É sabido que a presença de ácido fluorídrico causa a dissolução de alguns precipitados de segunda fase presentes em ligas de alumínio.



**Figura 7.15 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga AA5052H32 após os seguintes tratamentos superficiais seguido de ensaio de polarização potenciodinâmica: (A) desengraxe em meio de média alcalinidade, (B) ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico e, (C) ataque em solução de hidróxido de sódio. A polarização foi realizada em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão. Setas indicam local dos pites, sendo que setas com letra A indicam intermetálicos ricos em ferro, e, setas com B apontam para o pite.**

### 7.1.2 Teste de confiabilidade de resultados comparativos [NETO *et all* 2003] para análise dos resultados de polarização potenciodinâmica anódica

Para maior confiabilidade na análise dos resultados e para estabelecer correlações entre dois processos diferentes, valendo-se de uma ferramenta da estatística, foi utilizado o teste abordado por Neto para comparação entre dois resultados de 2 espécies [NETO *et all* 2003], sendo utilizada a equação 1.

$$t_v = [x_a - x_b] / \sqrt{[(s_a^2/n_a) + (s_b^2/n_b)]} \quad (1)$$

Onde: ( $t_v$ ), valor t; ( $x_a$ ), valor médio das amostras para processo A; ( $x_b$ ), valor médio das amostras para processo B; ( $s_a$ ), desvio padrão do processo A; ( $s_b$ ), desvio padrão do processo B; ( $n_a$ ), número de amostras analisadas no processo A; e, ( $n_b$ ), número de amostras analisadas no processo B. Este teste pode ser utilizado para cálculo da probabilidade de certeza de que o valor do parâmetro associado ao processo A é maior que o valor do parâmetro associado ao processo B. Entretanto, é importante citar que como “ $n_a$ ” e “ $n_b$ ” equivalem ambas a cinco amostras, o grau de liberdade será determinado como 8 ( $n_a - 1 = 5 - 1$ ;  $n_b - 1 = 5 - 1$ ). A Tabela 7.6 indica os valores de probabilidade de afirmação para 8 graus de liberdade dos sistemas estudados.

As Tabelas 7.7 a 7.9 exibem a porcentagem de certeza com que o tratamento citado no eixo x é maior que o da intersecção com o eixo y. Este estudo foi realizado para avaliar o grau de probabilidade da afirmação  $A > B$  ser considerada verdadeira. As Tabelas 7.7 a 7.9 exibem os valores obtidos para  $E_{ca}$ ,  $E_{píte}$  e para a sobretensão necessária para quebra do filme de óxido, respectivamente. Para os comentários realizados a seguir, foram considerados apenas as comparações com % de confiança acima de 90%. Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 7.7 a 7.9, pode se afirmar que:

- (i) Os potenciais mais negativos ou menos nobres entre todos os tratamentos testados

foram associados às amostras após desengraxe alcalino seguido de ataque ácido.

- (ii) As amostras atacadas em solução de hidróxido de sódio apresentaram potencial de eletrodo mais nobre entre todos os tratamentos testados. Isto se deve provavelmente à exposição de maior quantidade de partículas de segunda fase ricas em ferro, em comparação aos demais tratamentos.
- (iii) As amostras após desengraxe alcalino seguido de ataque ácido (tratamento 4) exibiram maiores sobretensões para quebra do filme de óxido entre todos os tratamentos testados. O potencial para quebra da camada de óxido, i.e., potencial de pite, foi similar para amostras após tratamento 4 e tratamento 5 (ataque em solução de hidróxido de sódio).
- (iv) Entre os tratamentos ensaiados, o tratamento 4 apresentou melhor performance em relação a resistência à corrosão por pites, apresentando maior sobretensão para quebra do filme de óxido comparado com os demais tratamentos.

## **7.2 Estudo da influência do tratamento da liga de alumínio AA5052H32H32 com posterior imersão em ácido nítrico na resistência frente à corrosão**

O ácido nítrico puro (P.A.) é frequentemente utilizado em estágio de passivação de alumínio puro em diversos estudos eletroquímicos. Entretanto, para a liga de alumínio AA5052 H32, a adoção deste estágio causa pequena remoção de precipitados de segunda fase ricos em ferro, conforme exibido na Figura 6.16. Ensaio gravimétrico em função do tempo de imersão da liga de alumínio em ácido nítrico (P.A.) constatou a suspeita de ataque superficial da liga de alumínio, obtendo-se taxas de corrosão de  $0,2 \text{ g/m}^2$  a  $2,5 \text{ g/m}^2$ , dependendo do tempo de imersão e da amostra utilizada, conforme exibido na Figura 6.17. As alterações superficiais

obtidas pela imersão de amostras AA5052 H32 em ácido nítrico P.A. foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e curva de polarização potenciodinâmica anódica.

**Tabela 7.6 – Pontos de probabilidade de distribuição t com 8 graus de liberdade (v).**

V	Tv	Área de probabilidade	% de confiança
8	0,262	0,4	60%
	0,706	0,25	75%
	1,397	0,1	90%
	1,860	0,05	95%
	2,306	0,025	97,5%
	2,896	0,01	99%
	3,355	0,005	99,5%
	3,833	0,0025	99,75%
	4,501	0,001	99,9%
	5,041	0,0005	99,95%
	>5,041	>0,0005	>99,95%

**Tabela 7.7 – Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para o potencial de circuito aberto.**

Tratamentos	1	3	4	5	9
1>	*	90%	97,5%	*	75%
3>	*	*	75%	*	*
4>	*	*	*	*	*
5>	*	97,5%	99,75%	*	97,5%
9>	*	60%	>99,95%	*	*

**Tabela 7.8 – Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para o potencial de pite.**

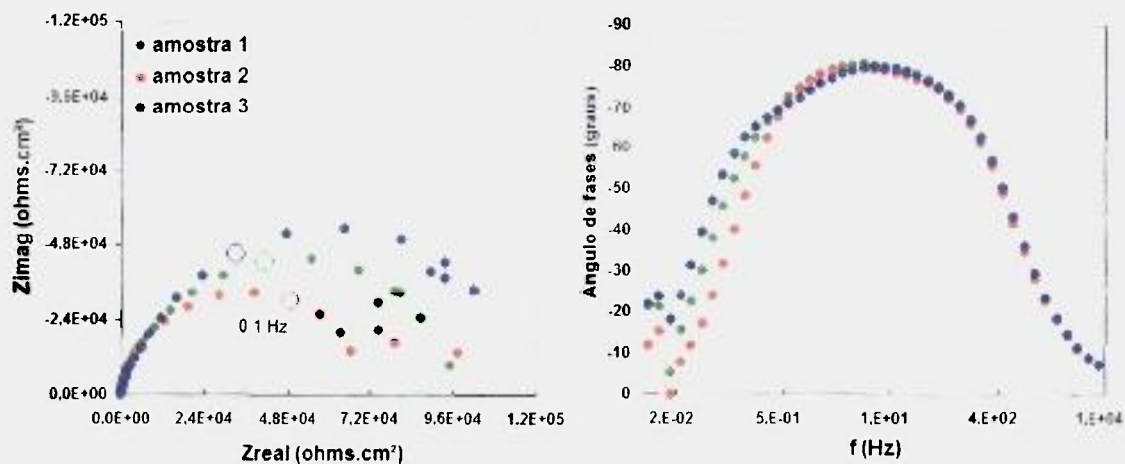
Tratamentos	1	3	4	5	9
1>	*	97,50%	*	*	*
3>	*	*	*	*	*
4>	*	95%	*	*	75%
5>	60%	99%	*	*	60%
9>	*	90%	*	*	*

**Tabela 7.9 – Teste t para porcentagem de certeza sobre o grau de grandeza entre dois tratamentos para a sobretensão para quebra do filme de óxidos.**

<b>Tratamentos</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>9</b>
1>	*	75%	*	*	*
3>	*	*	*	*	*
4>	90%	99%	*	95%	95%
5>	*	75%	*	*	*
9>	60%	90%	*	75%	*

### **7.2.1 Resistência à corrosão de amostras preparadas com estágio de imersão em ácido nítrico concentrado**

O efeito da imersão da liga de alumínio AA5052 H32 em ácido nítrico à temperatura ambiente por 2 minutos, sobre a resistência à corrosão foi avaliado para os tratamentos 1, 4 e 5, conforme descrito na Tabela 6.1. A Figura 7.16 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para a amostra limpa em álcool etílico seguida por imersão em ácido nítrico. O diagrama de Bode indica duas constantes de tempo, a segunda aparecendo como um pequeno ombro em frequências menores que 0,5 Hz. Os valores de impedância foram similares aos obtidos para o material como recebido, entretanto, observa-se maior reprodutibilidade entre as amostras passivadas em ácido nítrico, o que indica melhora nas características de uniformidade do óxido superficial devido ao ataque superficial e remoção de precipitados, conforme apoiado pelas Figuras 6.16 e 6.17 (capítulo 6).



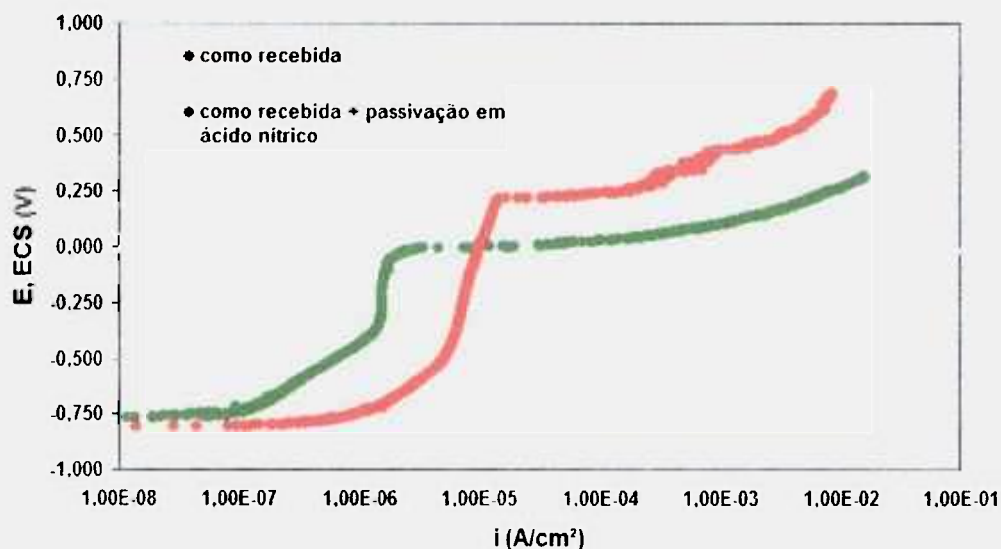
**Figura 7.16 – Resultados de EIE para os corpos-de-prova limpos em álcool etílico seguidos por enxágüe e imersão em ácido nítrico. Diagramas obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**

A Figura 7.17 exibe curvas típicas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras como recebidas e amostras imersas em ácido nítrico. Os valores obtidos das curvas de polarização para as amostras imersas em ácido nítrico são exibidos na Tabela 7.10. A amostra que sofreu tratamento de imersão em ácido nítrico apresentou maior potencial de pite e maior sobretensão para quebra do filme de óxido do que a amostra como recebida, todavia, maiores densidades de corrente foram obtidas para esta amostra em uma larga faixa de potenciais. Os menores valores de densidade de corrente associada à amostra como recebida devem ser consequência de um filme óxido formado ao ar e que é removido, pelo menos parcialmente, durante a passivação em ácido nítrico. Por outro lado, a remoção de precipitados e, conseqüentemente, maior homogeneidade do substrato deve ter causado a maior dificuldade de quebra do filme de óxido formado artificialmente em meio ácido. A formação de um filme mais espesso em solução de ácido nítrico, porém mais poroso, resultaria em maiores taxas de dissolução através destes poros. A cinética de formação do óxido de alumínio sendo mais

rápida em meio ácido do que quando da formação natural do óxido, pode resultar em um filme mais defeituoso.

**Tabela 7.10 – Valores extraídos de curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 6).**

Amostra	Eca (V vs ECS)	Epite (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
<b>1</b>	-0,748	0,213	0,961
<b>2</b>	-0,814	0,213	1,027
<b>3</b>	-0,844	0,291	1,135
<b>4</b>	-0,856	-0,091	0,765
<b>5</b>	-0,869	0,100	0,969
<b>Desvio Padrão</b>	0,048	0,149	0,135
<b>Média</b>	-0,826	0,145	0,972



**Figura 7.17 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras da liga AA5052H32 nas condições como recebidas e após imersão em ácido nítrico. As curvas foram obtidas em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto após um dia de imersão.**

Algumas amostras, após imersão em solução de hidróxido de sódio, foram enxaguadas e imersas em ácido nítrico e após 1 dia em solução 0,5 M de sulfato de sódio contendo 150 ppm de íons cloreto, foi realizado ensaio de EIE, cujos resultados são apresentados na Figura 7.18. As amostras, após este último tratamento apresentaram valores de impedâncias levemente superiores e arcos capacitivos menos achatados, comparados com os obtidos para as amostras após tratamento equivalente, porém sem o estágio de imersão em ácido nítrico, conforme indicado na Figura 7.18. Arcos capacitivos menos achatados indicam que o estágio de imersão em ácido nítrico concentrado promoveu menor heterogeneidade superficial. Ao sobrepor os diagramas de Bode das amostras com e sem imersão em ácido nítrico, (tratamentos 8 e 5, respectivamente) nota-se maiores ângulos de fases em regiões de altas e de médias frequências para as amostras após imersão em ácido nítrico, conforme indicado na Figura 7.19. Todavia, para frequências inferiores a aproximadamente 0,5 Hz esta situação se inverte, devido provavelmente ao maior número de defeitos no óxido formado artificialmente, favorecendo os processos interfaciais. Comparando-se as Figuras 7.16 e 7.18, nota-se comportamentos similares para as amostras imersas em ácido nítrico, seja com ou sem tratamento prévio em solução de hidróxido de sódio. Ambos tipos de amostra aparentemente apresentam mecanismo similar; observando-se, todavia, ângulos de fases ligeiramente maiores a altas frequências para amostras que passaram por estágio em hidróxido de sódio. Alguns tratamentos superficiais apresentaram uma grande variedade nas curvas de polarização e na tendência à corrosão por pites, como indicado na Figura 7.20. Nesta figura nota-se comportamento próximo ao dos materiais passivos para as amostras que passaram pelo estágio de imersão em ácido nítrico, indicando efeito benéfico deste tratamento provavelmente no crescimento do filme de óxido superficial. O tratamento de imersão em ácido nítrico, após ataque em solução de hidróxido de sódio, aumentou o potencial de pite, e para algumas amostras o potencial de pite não foi atingido na faixa de potenciais adotada, conforme pode ser visto na Figura 7.20 para uma das

amostras após este último tratamento. Foram ensaiadas cinco amostras submetidas a este último tratamento (tratamento 8), dentre as cinco, três não apresentaram quebra do filme de óxido, enquanto duas mostraram potencial de pite, sendo uma curva típica de cada um destes comportamentos mostrada na Figura 7.20 e seus valores obtidos exibidos na Tabela 7.11.

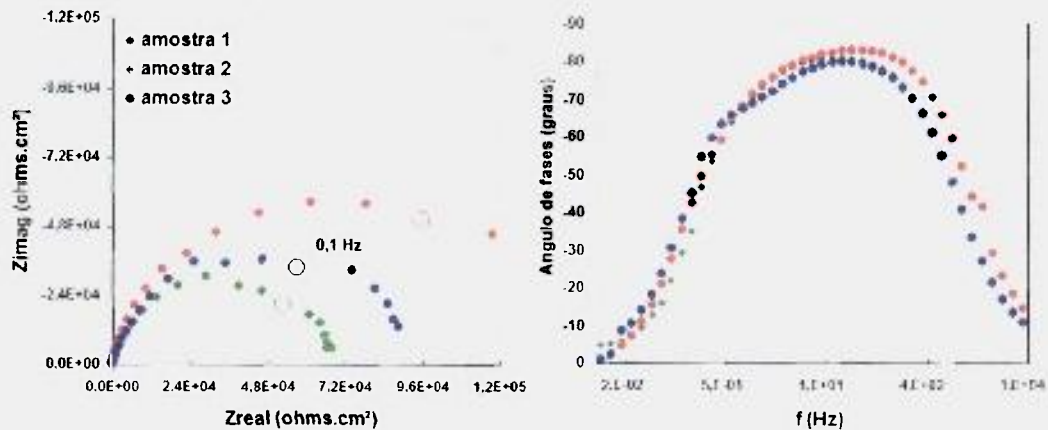


Figura 7.18 – Espectros de EIE para a liga AA5052 H32 limpa em álcool etílico, enxágüe e ataque em solução de hidróxido de sódio, tratamento 5, com posterior imersão em ácido nítrico. Resultados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto após 1 dia de imersão.

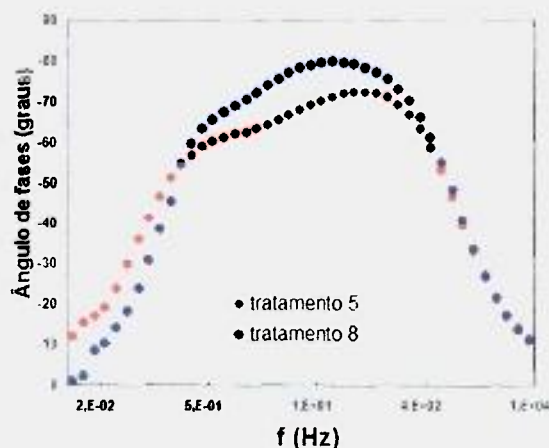
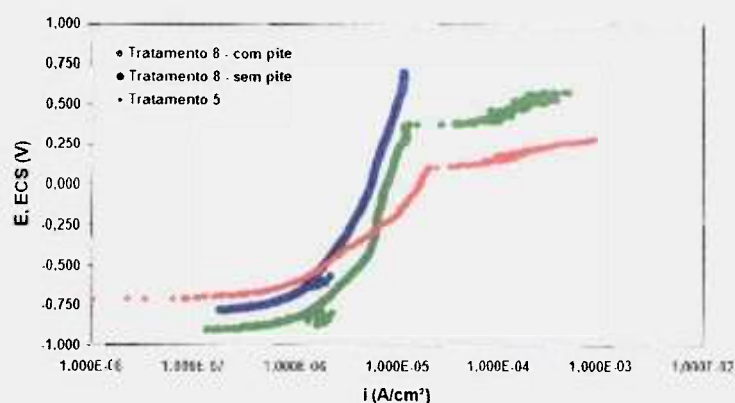


Figura 7.19 – Resultados de EIE para liga AA5052 H32 após tratamento 5 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e por ataque em solução de hidróxido de sódio), e tratamento 5 seguido por posterior imersão em ácido nítrico (tratamento 8). Resultados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.



**Figura 7.20 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga AA5052H32 após ataque em solução de hidróxido de sódio (tratamento 5) e tratamento 5 seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 8). Dados obtidos em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.**

**Tabela 7.11 – Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras tratadas em solução de hidróxido de sódio e passivadas em ácido nítrico (tratamento 8).**

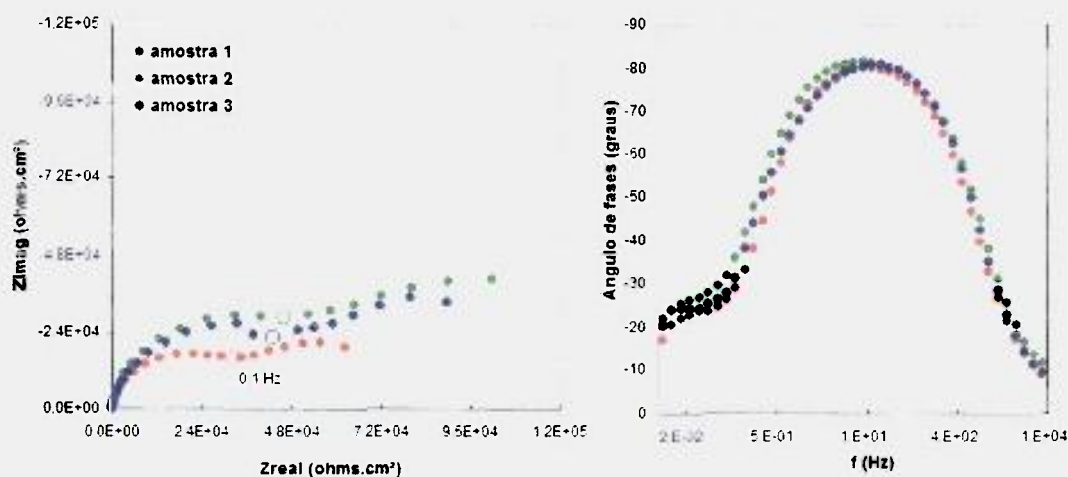
<b>Amostra</b>	<b>Eca (V vs ECS)</b>	<b>Epite (V vs ECS)</b>	<b>Sobretensão para quebra do filme passivo (V)</b>
<b>1</b>	-0,913	0,359	1,272
<b>2</b>	-0,852	<0,648	>1,5
<b>3</b>	-0,775	0,359	1,134
<b>4</b>	-0,791	<0,709	>1,5
<b>5</b>	-0,841	<0,659	>1,5
<b>Desvio Padrão</b>	0,055	não aplicado	não aplicado
<b>Média</b>	-0,834	não aplicado	não aplicado

A Figura 7.21 exibe os diagramas de Nyquist e Bode para amostras preparadas conforme tratamento 7 (ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico seguido por imersão em ácido nítrico). Observa-se arcos capacitivos semelhantes aos obtidos pelo tratamento 6 (imersão em ácido nítrico), para altas frequências, entretanto, para regiões de baixa frequência

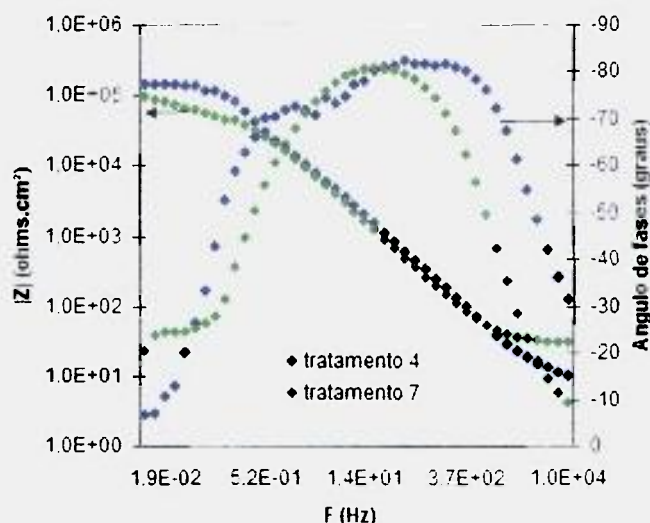
os resultados indicam mecanismos bem diferentes dos obtidos para os demais tratamentos, sugerindo processos difusivos. Pelas micrografias da superfície após tratamento 7, Figura 6.15 (capítulo 6), nota-se a presença de pites rasos e profundos por toda a superfície, o que pode ter causado o comportamento difusivo.

A Figura 7.22 compara os diagramas de Bode para amostras adotado industrialmente (desengraxe em solução de média alcalinidade seguido de ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico – tratamento 4) e para o mesmo tratamento seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7). Os ângulos de fase em altas frequências mostram o deslocamento do pico associado à liga de alumínio após tratamento 7 para menores frequências, em comparação ao tratamento 4. Este comportamento sugere uma camada menos protetora formada pelo primeiro tratamento, o que pode ocorrer caso se forme uma camada de óxido mais defeituosa pelo tratamento 7, conforme já sugerido anteriormente. Em regiões de médias a baixas frequências observa-se menor impedância para as amostras submetidas a este último tratamento, provavelmente devido ao ataque acelerado na base dos defeitos. Este resultado poderia também ser causado pela retenção de resíduo ácido nos poros ou cavidades, após remoção da solução de ácido nítrico e fluorídrico, favorecendo o ataque localizado que poderia ser controlado pela difusão das espécies agressivas para dentro dos pites estreitos, ou dos produtos de corrosão para fora destes. Foi previamente comprovado que o tratamento em ácido nítrico e fluorídrico causa a formação de cavidades, principalmente nas regiões de remoção de precipitados.

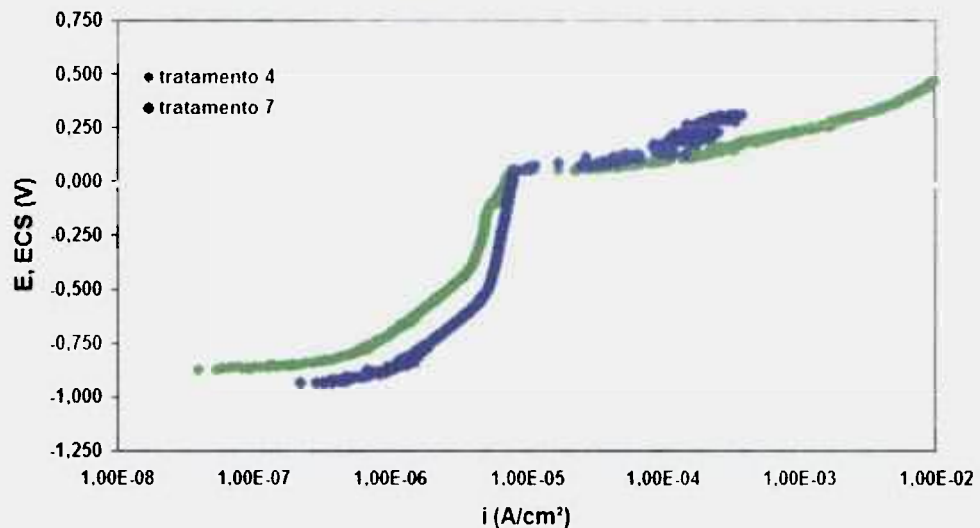
A Figura 7.23 mostra curvas típicas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga de alumínio AA5052 H32 após tratamentos 4 e 7. Nota-se  $E_{p\text{ite}}$  muito próximos e menores densidades de corrente para o tratamento 4. Estes resultados confirmam os obtidos por EIE que indicaram filme passivo mais protetor para o tratamento 4 em comparação ao tratamento 7. Os resultados obtidos das curvas de polarização das amostras após tratamento 7 são exibidos na Tabela 7.12.



**Figura 7.21 – Resultados de EIE para a liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxe em solução de média alcalinidade, e ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, seguido por imersão em ácido nítrico. Diagramas obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**



**Figura 7.22 – Resultados de EIE para liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxada em solução de média alcalinidade, e ataque em solução de  $\text{HNO}_3$  e HF (tratamento 4), e tratamento 4 seguido por imersão em  $\text{HNO}_3$  (tratamento 7). Resultados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada com 150 ppm de íons cloreto, após 1 dia de imersão.**



**Figura 7.23 –** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga AA5052 H32 após tratamento 4, (desengraxe e ataque ácido), e tratamento similar seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7). Resultados obtidos em solução Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 de M naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão.

**Tabela 7.12 –** Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras após ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico seguido por imersão em ácido nítrico (tratamento 7).

Amostra	Eca (V vs ECS)	Epite (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
<b>1</b>	-0,961	-0,115	0,846
<b>2</b>	-0,942	0,072	1,014
<b>3</b>	-0,923	0,255	1,178
<b>4</b>	-0,989	0,317	1,306
<b>5</b>	-0,956	0,007	0,963
<b>Desvio Padrão</b>	0,024	0,178	0,181
<b>Média</b>	-0,954	0,107	1,061

Com a finalidade de avaliar se de fato ocorria a retenção de espécies agressivas dentro das cavidades e se, no caso de retenção, estas afetavam as características eletroquímicas do material foi adicionado um estágio de limpeza ultrassônica entre o estágio de ataque ácido

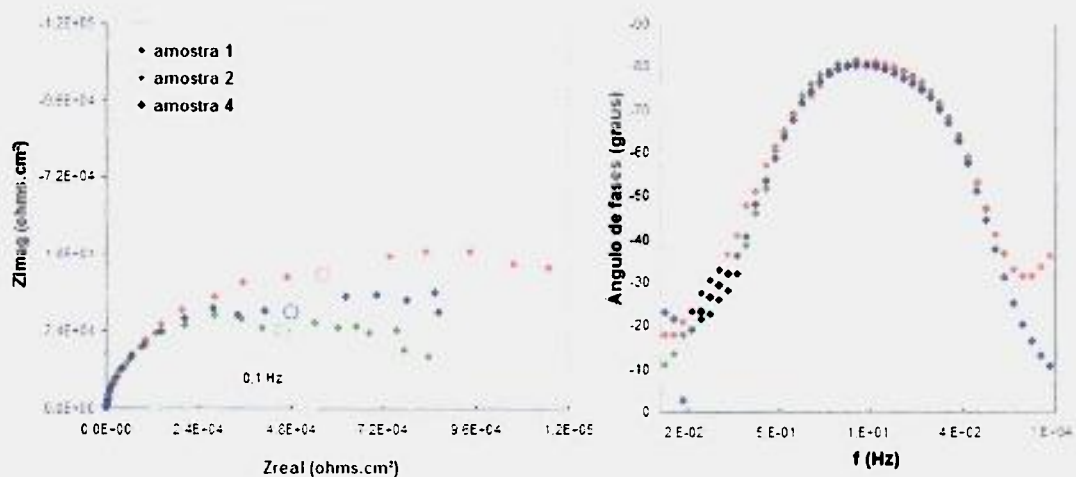
(solução de ácido nítrico e fluorídrico) e o de imersão em ácido nítrico, sendo este identificado como 7(a). Foi também realizado tratamento similar a 7(a), porém com 30 segundos de imersão na solução de ácido nítrico e fluorídrico ao invés de 2 minutos, sendo este denominado tratamento 7(b).

A Figura 7.24 exhibe os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras preparadas conforme tratamento 7(a). A Figura 7.25 compara os diagramas de Nyquist e Bode para os tratamentos 7 e 7(a), exibindo a influência do enxágue com auxílio de ultrassom entre ataque ácido e imersão na solução de ensaio. Maiores valores de impedância nas baixas frequências e o deslocamento do pico de ângulo de fase a frequências médias para menores frequências foram associados com a amostra preparada pelo tratamento que incluiu limpeza em ultrassom. Esta resposta deve estar associada à diminuição da atividade interfacial pela eliminação de íons fluoreto das cavidades formadas durante ataque ácido.

A Figura 7.26 mostra curvas típicas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras submetidas aos tratamentos 7 e 7(a). Observam-se menores densidades de corrente e maior resistência à quebra da película de óxido quando se introduziu a limpeza em ultrassom após o ataque em solução contendo ácido fluorídrico. O ataque da amostra em solução de ácido nítrico e fluorídrico promove remoção parcial de partículas de segunda fase ricos em ferro, mas também a formação de cavidades estreitas (pites) que podem reter solução em seu interior. A presença de partículas de segunda fase remanescentes e íons fluoretos residuais favorecem a quebra do filme de óxido e a continuação de alguns pites já nucleados. A eliminação total dos íons fluoreto, mesmo com auxílio de ultrassom, das cavidades é uma tarefa extremamente difícil, devido à forte afinidade entre íons fluoreto e o alumínio, podendo-se assumir a presença de pequenas quantidades de íons fluoreto mesmo após a limpeza ultrassônica. A difícil remoção deste agente agressivo das cavidades proporcionou tratamento com grande variação em relação à quebra do filme de óxido, sendo observado duas amostras, de um total de cinco,

com comportamento típico de material passivo, e, três amostras apresentando quebra do filme de óxido, conforme demonstrado na Figura 7.26, porém sempre com maior resistência do que a liga que não passou por estágio de limpeza ultrassônica após ataque ácido.

A Tabela 7.13 apresenta os dados de potencial de pite e sobretensão para quebra do filme passivo referentes a amostras da liga AA5052 H32 após tratamento de preparação da superfície por desengraxe alcalino seguido de ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico, limpeza em ultrassom para remoção de resíduos do banho de ataque ácido (tratamento 7 a), e finalmente imersão em ácido nítrico.



**Figura 7.24 – Resultados de EIE para a liga AA5052H32 após limpeza em álcool etílico, enxágüe, desengraxe em solução de média alcalinidade, ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico e, em seguida, enxágüe em ultrassom e imersão em ácido nítrico. Dados obtidos após 1 dia em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada com 150 ppm de íons cloreto.**

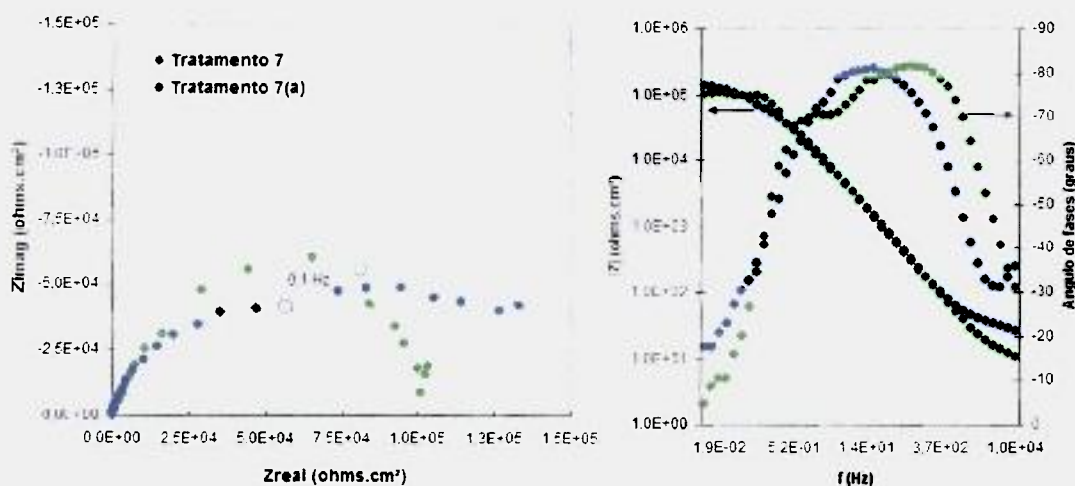


Figura 7.25 – Comparação dos resultados de EIE para amostras submetidas ao tratamento 7, e tratamento 7 seguido por enxágüe com auxílio de ultrassom e posterior imersão em ácido nítrico, tratamento 7(a). Dados obtidos em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto após 1 dia de imersão.

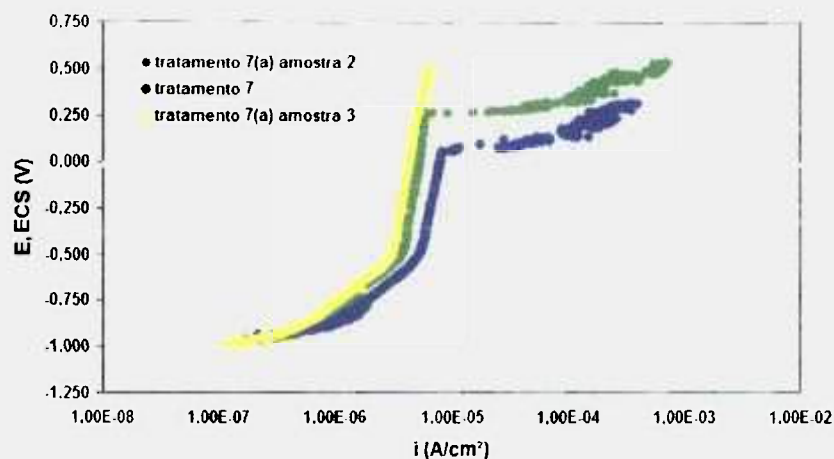
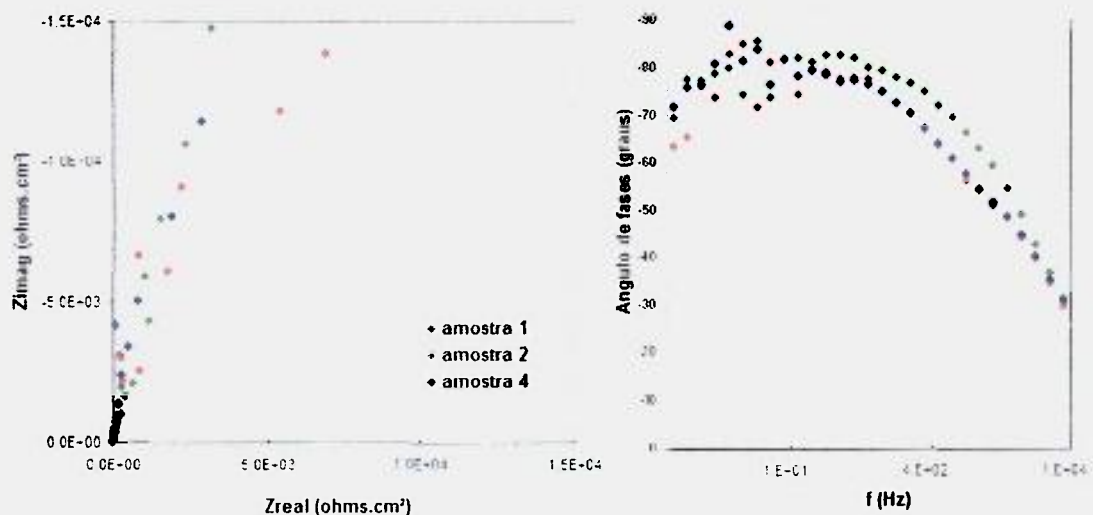


Figura 7.26 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga AA5052H32 após desengraxe em solução de média alcalidade, ataque em ácido nítrico e fluorídrico seguido por imersão em ácido nítrico 65% (tratamento 7), ou após desengraxe alcalino, ataque em ácido nítrico e fluorídrico seguido por limpeza em ultrassom seguida por imersão em ácido nítrico 65% (tratamento 7a). Resultados obtidos após um dia de imersão em solução 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.

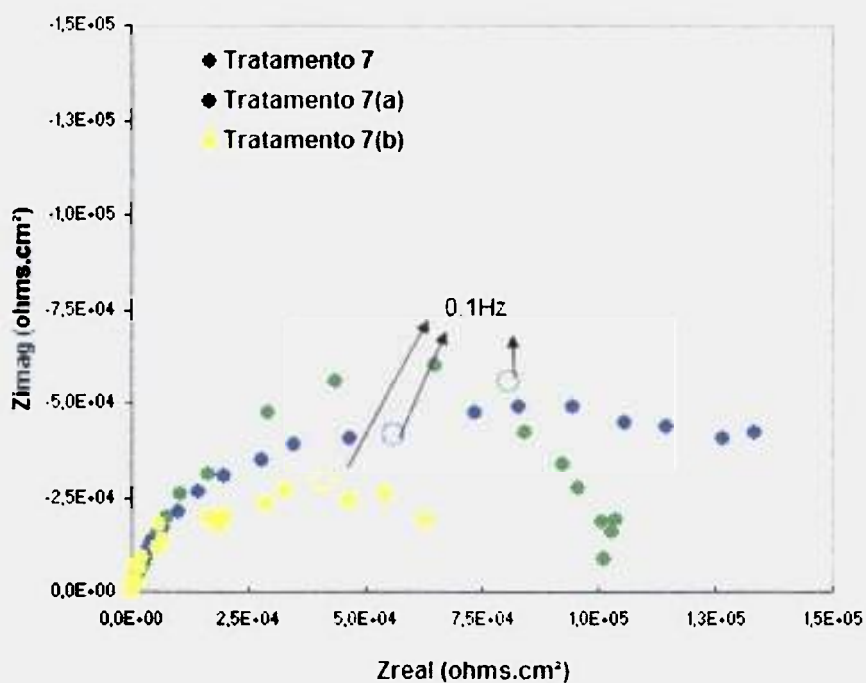
A Figura 7.27 exibe os diagramas de Nyquist e Bode para amostras preparadas conforme tratamento 7(b), tratamento similar a 7(a), porém com 30 segundos de imersão na solução de ácido nítrico e fluorídrico ao invés de 2 minutos. Observa-se grande quantidade de ruído nas baixas frequências para amostras submetidas ao tratamento 7(b). A Figura 7.28 compara os diagramas de Nyquist para amostras submetidas aos tratamentos 7, 7(a) e 7(b). Observa-se menores valores de impedância em baixas frequências e arcos capacitivos mais achatados para amostras após tratamento 7(b), demonstrando o efeito prejudicial da baixa remoção de partículas de segunda fase ricas em ferro, devido aos tempos curtos de ataque (30 segundos).



**Figura 7.27 – Resultados de EIE para amostras após desengraxe em solução de média alcalinidade, ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico por 30 segundos, enxágüe com ultrassom e, finalmente, imersão em ácido nítrico. Dados obtidos para 1 dia em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 7,0) e com 150 ppm de íons cloreto.**

**Tabela 7.13 – Valores extraídos do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 7a)**

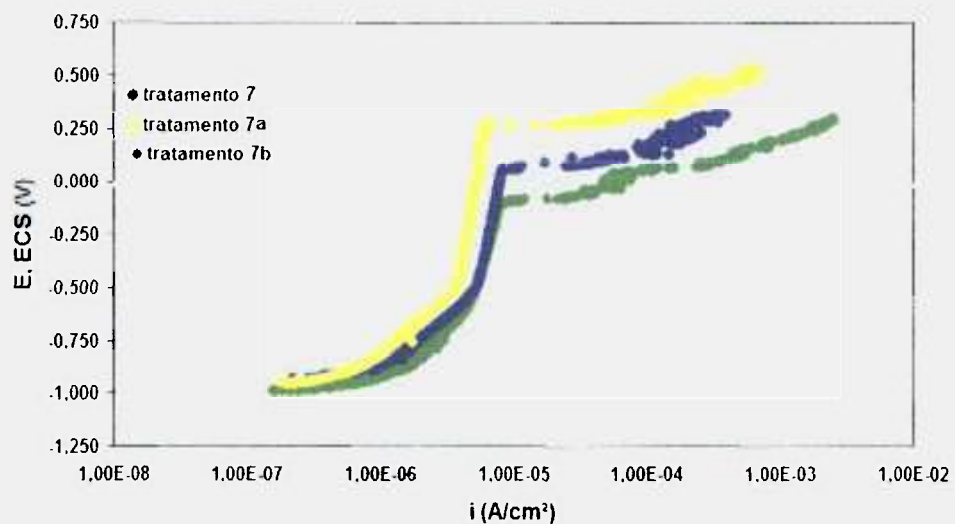
Amostra	Eca (V vs ECS)	Epite (V vs ECS)	Sobretensão para quebra do filme passivo (V)
<b>1</b>	-0,961	-0,057	0,904
<b>2</b>	-0,969	0,027	0,996
<b>3</b>	-0,978	>0,521	>1,5
<b>4</b>	-1,015	>0,481	>1,5
<b>5</b>	-0,950	0,058	1,009
<b>Desvio Padrão</b>	0,025	NA	NA
<b>Média</b>	-0,975	NA	NA



**Figura 7.28 – Diagramas de Nyquist para amostras submetidas aos tratamentos 7, 7a e 7b. Resultados obtidos para 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.**

A Figura 7.29 exhibe curvas típicas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras de alumínio AA5052 H32 preparadas conforme tratamentos 7, 7a e 7b. Observa-se

potenciais de pite mais baixos para amostra com menor tempo de ataque ácido (tratamento 7b), e maior potencial de pite para a amostra com maior tempo de ataque seguido por limpeza ultrasônica (tratamento 7 a). A presença de partículas de segunda fase ricas em ferro que não são removidas da superfície para tempos menores de ataque (tratamento 7b) e a possível retenção de solução agressiva nas cavidades geradas pelo ataque ácido (tratamento 7), diminuem a resistência à quebra da película de óxido superficial. Ambas as amostras (preparadas conforme tratamentos 7a e 7b) foram enxaguadas em água deionizada, com auxílio de ultrassom entre estágios de ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico e imersão em ácido nítrico P.A. com a finalidade de eliminar resíduo de solução agressiva dos poros. Estes resultados demonstram de forma clara a influência benéfica da remoção das partículas de segunda fase da superfície da liga de alumínio na sua resistência à corrosão.



**Figura 7.29 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga AA5052H32 após desengraxe seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (tratamento 7), e tratamento 7 seguido por enxágüe em ultrassom (tratamento 7 a), e amostra preparada segundo tratamento 7b. Resultados obtidos após um dia de imersão em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH 7,0) e com adição de 150 ppm de íons cloreto.**

A Tabela 7.14 exibe os valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras submetidas ao tratamento 7b. Observa-se alto desvio padrão para os potenciais de pite e sobretensão para quebra do filme de óxido, indicando que o tempo de ataque não foi suficiente para remoção de quantidade significativa de partículas de segunda fase e homogeneização da superfície.

**Tabela 7.14 – Valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras passivadas em ácido nítrico (tratamento 7b)**

<b>Amostra</b>	<b>Eca (V vs ECS)</b>	<b>Epite (V vs ECS)</b>	<b>Sobretensão para quebra do filme passivo (V)</b>
<b>1</b>	-0,964	0,166	1,130
<b>2</b>	-1,003	-0,082	0,921
<b>3</b>	-0,997	0,141	1,138
<b>4</b>	-0,915	-0,223	0,692
<b>5</b>	-1,041	0,096	1,138
<b>Desvio Padrão</b>	0,048	0,167	0,197
<b>Média</b>	-0,984	0,020	1,004

### **7.2.2 Resistência à corrosão de amostra preparada com estágio de passivação em solução de SAM em eletrólito neutro de sulfato de sódio contendo íons cloretos**

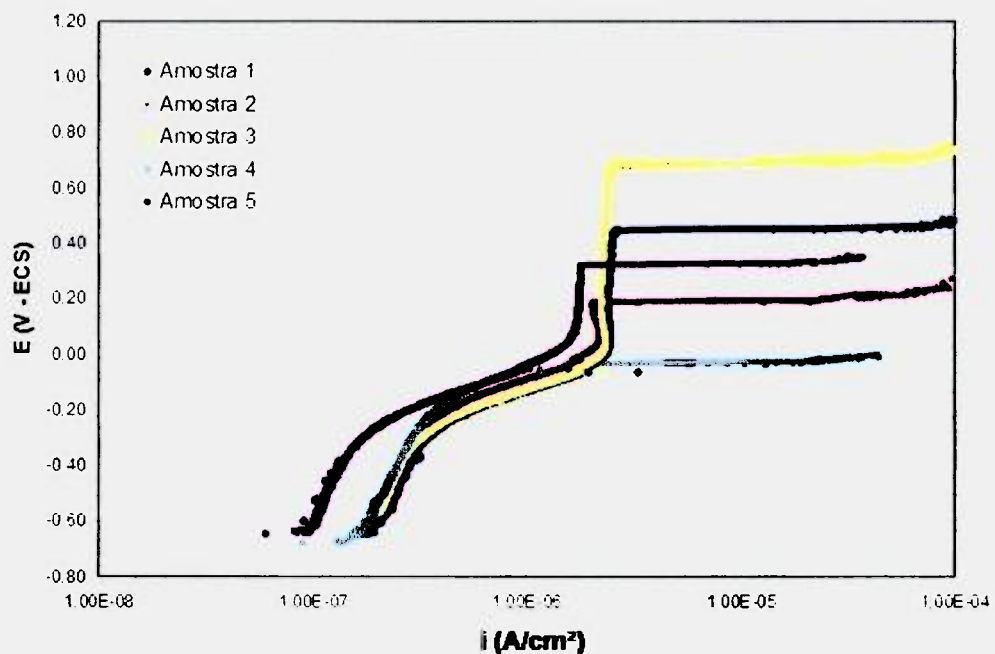
Amostras da liga AA5052H32 tiveram suas superfícies preparadas por desengraxe alcalino em solução comercial, seguido de ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico (tratamento 4) e em seguida foram imersas em solução de SAM por 2 minutos para avaliar o efeito da camada de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão. Foi escolhido o tratamento 4, por este promover a formação de superfície mais homogênea, gerando condições favoráveis a melhor formação de óxido e conseqüentemente melhor adsorção de SAM. As amostras preparadas desta forma foram então ensaiadas por espectroscopia de impedância

eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica em eletrólito neutro de sulfato de sódio com 150 ppm de íons cloretos (mesmo eletrólito utilizado no item 7.2.1). Estes novos tratamentos (tratamento A) foram divididos em duas partes, a saber: Tratamento A-1 (desengraxe, enxágüe, ataque ácido, enxágüe, SAM, enxágüe, secagem) e A-2 (desengraxe, enxágüe, ataque ácido, enxágüe, ultrassom, enxágüe, SAM, enxágüe, secagem).

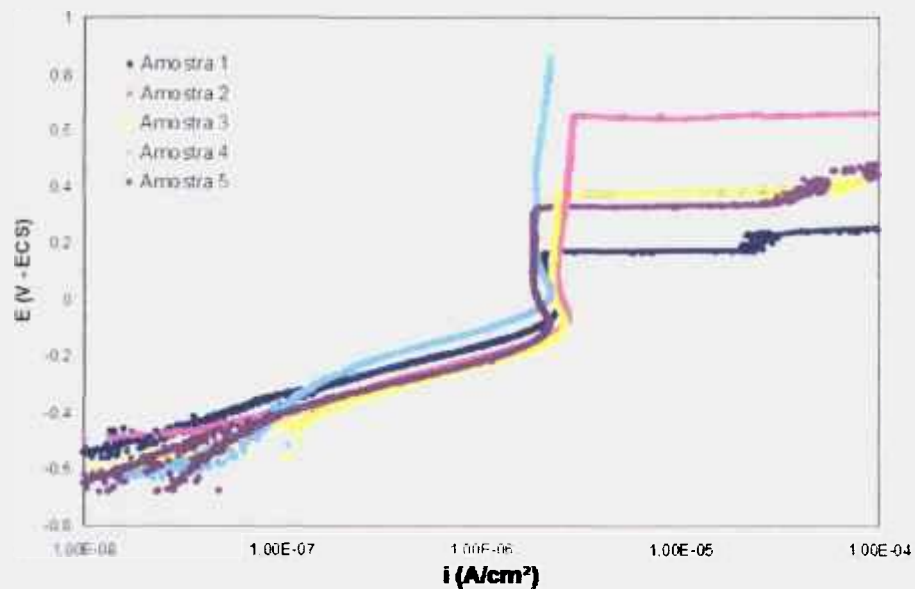
A Figura 7.30 exibe as curvas de polarização obtidas para as cinco amostras ensaiadas pelo tratamento A-1. Observa-se baixas densidades de correntes para potenciais até -0,2 volts uma região típica passiva, e a partir de 0 V grande dispersão nos potenciais de pite. A grande dispersão pode ter sido causada pela presença de resíduos ácidos nas cavidades formadas durante o estágio de ataque ácido. Conforme pode ser notado na Figura 7.31, a remoção parcial de resíduos ácidos, conseguida através da limpeza em ultrassom, promove um ligeiro aumento no potencial de pite e menor dispersão destes resultados. Convém citar que mesmo com a aplicação de estágio de ultrassom, a remoção dos resíduos ácidos (principalmente íons fluoretos) é de grande dificuldade devido à alta afinidade dos íons fluoreto pelo alumínio. Ao se comparar as amostras tratadas com SAM (tratamentos A-1 e A-2) com aquelas apenas desengraxadas e imersas em solução ácida (tratamento A), observa-se menores densidades de corrente para as tratadas em SAM até o potencial de quebra do filme passivo.

A Figura 7.32 indica comportamento capacitivo em regiões de alta frequência para as amostras preparadas conforme tratamento A-1. Este resultado demonstra que a adsorção de SAM na superfície da liga de alumínio desengraxada e atacada em solução de ácido nítrico e fluorídrico resulta em um filme na superfície do eletrodo. Nas baixas frequências nota-se a presença de grande quantidade de ruído, provavelmente devido ao comportamento altamente resistivo e, conseqüentemente, baixas densidades de corrente, uma vez que a estabilidade de corrente foi garantida. As amostras preparadas conforme tratamento A-2 apresentaram diagramas de Bode similares aos obtidos para as amostras preparadas conforme tratamento A-

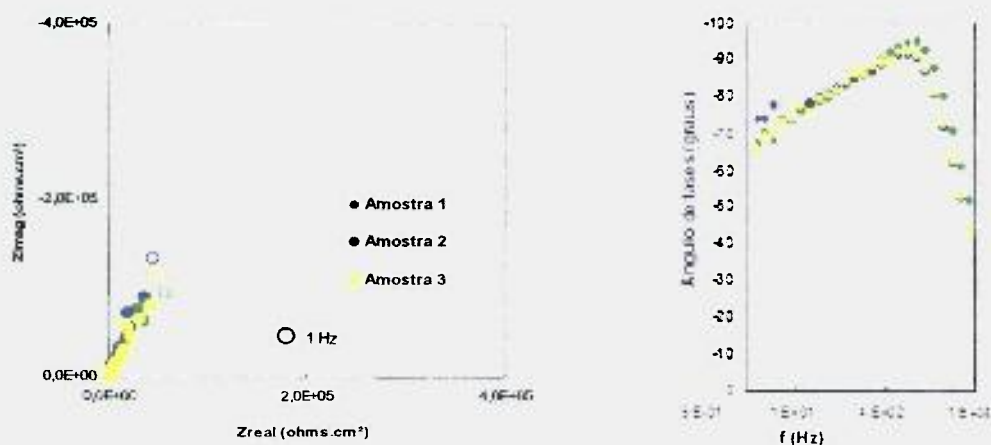
1, sugerindo mecanismos similares. Ao compararmos as amostras preparadas conforme tratamento A-1 e A-2 (Figuras 7.32 e 7.33) os valores dos ângulos de fase nas baixas e médias frequências foram ligeiramente superiores para as amostras após tratamento A-2, indicando menor degradação da camada adsorvida nas amostras que passaram por estágio de limpeza em ultrassom após ataque ácido.



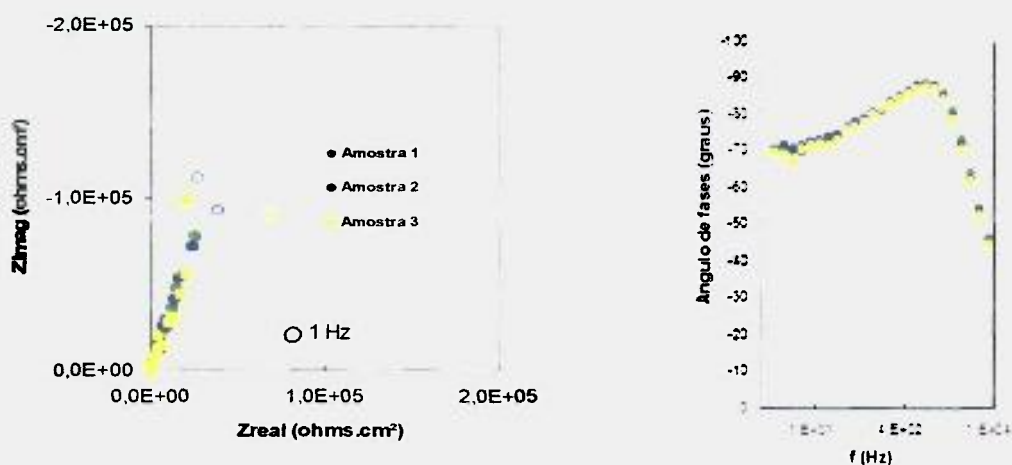
**Figura 7.30 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga de alumínio AA5052 H32 após tratamento A-1. Resultados obtidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, para um dia de imersão. Tratamento A-1 corresponde a desengraxe em solução de média alcalinidade seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, imersão em solução de SAM e finalmente enxágüe e secagem.**



**Figura 7.31 –** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para liga de alumínio AA5052 H32 após tratamento A-2. Resultados obtidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com adição de 150 ppm de íons cloreto, após um dia de imersão. Tratamento A-2 corresponde a desengraxe em solução de média alcalinidade seguido por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, limpeza em ultrassom, enxágüe e imersão em solução de SAM e finalmente enxágüe seguido de secagem.



**Figura 7.32 –** Diagramas de Nyquist e Bode para amostras preparadas por tratamento A-1 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e desengraxe em solução de média alcalinidade e por ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico seguido de enxágüe e imersão em solução contendo SAM). Resultados obtidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com 150 ppm de íons cloreto, para 1 dia de imersão.



**Figura 7.33 – Diagramas de Nyquist e Bode para amostras após tratamento A-2 (limpeza em álcool etílico seguido por enxágüe e desengraxe em solução de média alcalinidade e ataque em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico seguido de enxágüe, limpeza em ultrassom, enxágüe e imersão em solução contendo SAM). Resultados obtidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M naturalmente aerada (pH 7,0) com 150 ppm de íons cloreto, para 1 dia de imersão.**

### **7.2.3 Resistência à corrosão da liga de alumínio AA5052H32 em solução 0,5 M de sulfato de sódio acidulada (pH=4), após vários tratamentos.**

Nesta fase do trabalho, as amostras ensaiadas por polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram previamente submetidas aos tratamentos seguintes.

**Tratamento A** - amostras desengraxadas em solução comercial a 50 g/L e 50 °C, por 5 minutos, em seguida decapadas em solução de ácido nítrico (320 g/L) e ácido fluorídrico (10 g/L) por 2 minutos, à temperatura ambiente (20°C) e, finalmente, imersas em solução de Gardobond X4661 (SAM) a 0,3 g/L e 50 °C, por 5 minutos.

**Tratamento B** - como tratamento A, entretanto, sem o estágio de imersão em solução de Gardobond X4661.

**Tratamento C** - amostras desengraxadas em solução comercial a 50 g/L e 50°C, por 5 minutos, e em seguida, imersão em solução de Gardobond X4661 (SAM) a 0,3 g/L e 50 °C, por 5 minutos.

**Tratamento D** - como tratamento C, entretanto, sem estágio de imersão em solução de Gardobond X4661.

**Tratamento E** - como tratamento C, e finalmente imersas em solução de Alsurf 1200 (cromatização amarela) a 8 g/L e 25 °C, por 3 minutos.

**Tratamento F** - como tratamento B, seguido de imersão em solução de Alsurf 1200 (cromato amarelo) a 8 g/L e temperatura ambiente, por 3 minutos (cromatização).

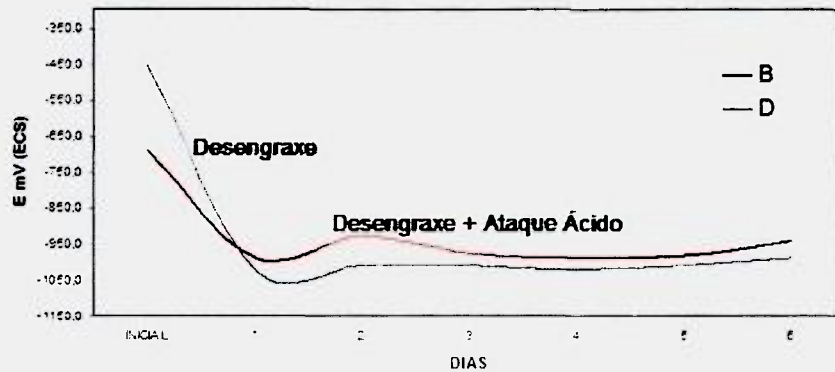
A Figura 7.34 exibe a variação do potencial de circuito aberto com o tempo de ensaio para as amostras preparadas conforme tratamentos B e D. Observa-se que as amostras preparadas com estágio de ataque ácido apresentam menores valores de potencial de circuito aberto para tempos iniciais de imersão em comparação com as amostras apenas desengraxadas. A Figura 7.35 exibe a evolução dos diagramas de Nyquist e Bode para amostras da liga AA5052 H32 após desengraxe alcalino, tratamento D, e amostras desengraxadas e submetidas a ataque ácido, tratamento B, em função do tempo, até 6 dias de imersão. Observa-se que o estágio de ataque ácido não modifica o mecanismo eletroquímico da liga AA5052 H32, entretanto promove aumento do valor de impedância, indicando o efeito benéfico da introdução do ataque ácido na resistência à corrosão da liga em estudo.

A Figura 7.35 mostra maiores impedâncias para o tratamento B (cerca de 2 vezes maior) em relação ao tratamento D. Este comportamento é atribuído à presença de grande quantidade de precipitados de segunda fase ricos em ferro na amostra apenas desengraxada (tratamento D), uma vez que estes são parcialmente removidos pelo ataque ácido (tratamento B), e indica que a remoção parcial de intermetálicos é benéfica para a resistência à corrosão da

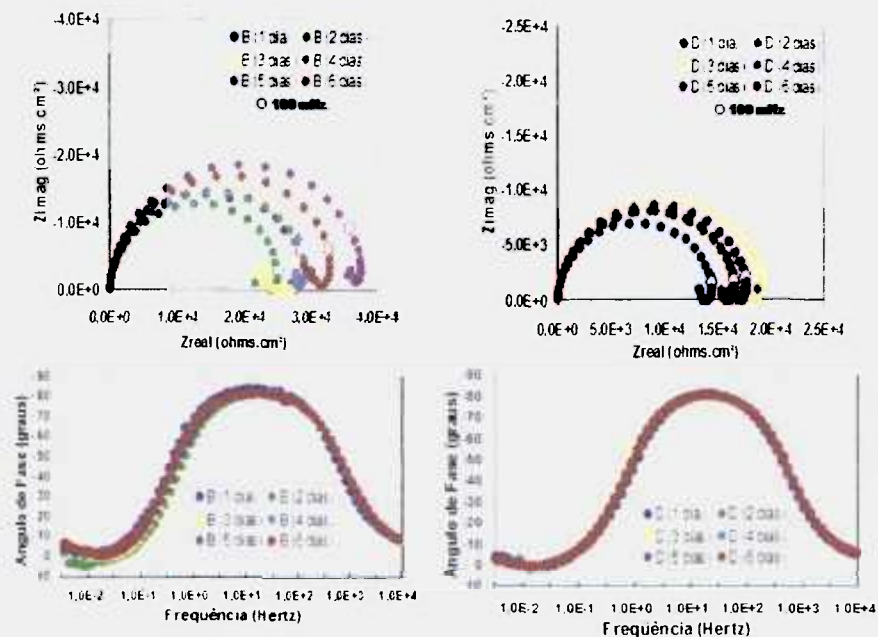
liga estudada. Nota-se para o tratamento D, aumento da impedância até o terceiro dia de imersão, e em seguida, o decréscimo desta até o sexto dia. Sugere-se que o aumento do valor de impedância até três dias de ensaio esteja relacionado com a dissolução de zonas de maior atividade na superfície da amostra, e possível enriquecimento da superfície em precipitados de segunda fase ricos em ferro (os quais possuem potencial eletroquímico mais nobre que a matriz), seguido por ataque uniforme em toda a superfície metálica [Aoki et all 2003, Palomino et all 2003]. O decréscimo da impedância entre 3 e 6 dias para a amostra submetida ao tratamento D pode ter sido ocasionado pelo ataque natural da camada de óxido de alumínio em meio ácido, promovendo deterioração gradual da camada, devido à formação de pares galvânicos entre a matriz e os precipitados de segunda fase ricos em ferro. Esta sugestão é apoiada pelas micrografias exibidas na Figura 7.36, para amostras antes e após imersão no eletrólito (solução 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acidulada, pH= 4). Os diagramas de Nyquist para esta amostra são compostos por um arco capacitivo nas altas frequências, e comportamento do tipo indutivo em regiões de médias a baixas frequências, seguido por outro arco capacitivo em regiões de baixas frequências. Este comportamento é coerente com resultados para a dissolução do alumínio em diferentes meios ácidos, obtidos por outros autores e atribuídos à dissolução do metal na presença de camada passiva e processos de adsorção na superfície do substrato [Aoki et all 2001, Lenderink et all 1993].

A comparação dos valores de potencial de circuito aberto para amostras de alumínio submetidas aos tratamentos A, C, e D são exibidas na Figura 7.36, junto com as micrografias obtidas após a imersão por 6 dias em solução de sulfato de sódio acidulado. Como pode ser observada nesta figura, alta atividade superficial seguida por estabilização do potencial de circuito aberto, após 4 horas de imersão, foram observadas para amostra preparada conforme tratamento D. Este comportamento pode ser explicado pelo desprendimento dos precipitados ricos em ferro. Conforme indicado em micrografias da superfície deste tipo de amostra.

Valores mais nobres foram observados para amostras preparadas conforme tratamentos A e C durante todo o período de ensaio. Entretanto, o potencial da amostra submetida ao tratamento C apresentou decréscimo até 22 horas de imersão atingindo, então, valores próximos ao das amostras apenas desengraxadas, indicando a partir de então comportamento similar.



**Figura 7.34 – Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 0,5M de sulfato de sódio com pH ajustado para 4,0, para amostras submetidas aos tratamentos B (desengraxe alcalino, ataque ácido em solução de HF e HNO<sub>3</sub>) e D (desengraxe alcalino).**



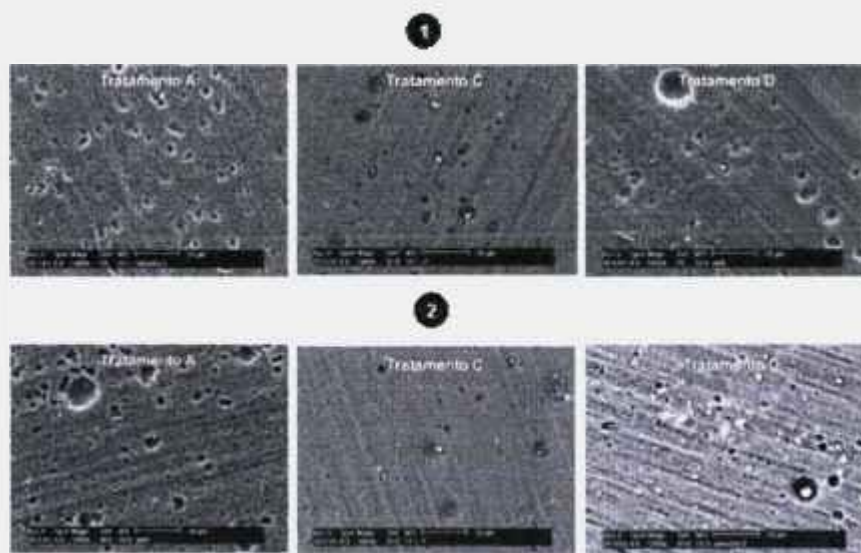
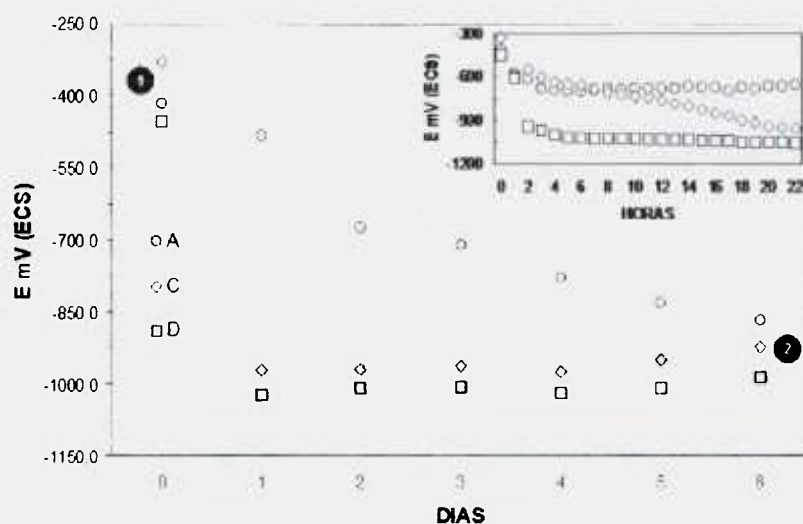
**Figura 7.35 – Evolução dos diagramas de Nyquist e de Bode em função do tempo para a liga AA5052H32 após tratamento B (desengraxe seguido de ataque ácido), e tratamento D (apenas desengraxe). Resultados obtidos em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, naturalmente aerada e com pH ajustado para 4.**

As medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras preparadas conforme tratamento A mostraram potenciais mais nobres para estas em comparação às submetidas aos tratamentos C e D, indicando um efeito benéfico do estágio de ataque ácido prévio ao tratamento em SAM, favorecendo a adsorção destas moléculas na superfície. O efeito benéfico ocorre, provavelmente, pela formação de camada de óxidos superficiais com melhores características e maior homogeneidade. A formação de camada de óxido com maior homogeneidade promove a melhor adsorção de SAM, uma vez que fosfonados apresentam alta interação com óxidos [Maege et al, 1998]. Entretanto, o potencial de circuito aberto para as amostras preparadas conforme tratamento A, tornou-se similar ao das amostras que não foram tratadas em SAM após alguns dias de imersão, indicando, desta forma, a deterioração da camada de SAM.

A Figura 7.36 também exhibe micrografias de amostras antes e após o período de 6 dias de teste. Nestas micrografias é observado que as amostras submetidas ao tratamento D apresentaram forte ataque da matriz, ocorrendo aumento da quantidade superficial de precipitados de segunda fase ricos em ferro. Além disto, apenas algumas regiões apresentam característica de desprendimento destas partículas após o período de 6 dias de imersão, apoiando a hipótese de o ataque destas partículas ocorrer principalmente nas primeiras horas de imersão. Estes resultados demonstram que mesmo que os íons sulfatos sejam conhecidos como inibidores de corrosão para ligas de alumínio [Kolics et al, 1995, Blanc et al 1996 e 1997], eles não são efetivos em soluções de pH ácido. Nas amostras submetidas aos tratamentos A e C (ambos com estágio de imersão em SAM), após imersão por seis dias em solução de sulfato de sódio acidulado, não se observam diferenças significativas das superfícies em comparação à superfície anterior à imersão, o que indica boa eficiência do tratamento com SAM.

A Figura 7.37 exhibe os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras preparadas conforme tratamentos A (desengraxe + ataque ácido + SAM) e C (desengraxe + SAM). Os

diagramas apresentam aparência similar para os dois tratamentos e não se alteram com o tempo, indicando que não há modificação no mecanismo de corrosão em função do tempo de imersão das amostras ou em função do tratamento prévio a aplicação de SAM.



**Figura 7.36 –** Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  naturalmente aerada (pH 4), para amostras preparadas conforme tratamentos A, C e D. Micrografias (1) referem-se à superfície antes do ensaio de imersão e (2) após 6 dias de imersão.

Convém citar que para as amostras preparadas conforme tratamento C não foi possível realizar medições de impedância até 22 horas de imersão devido a instabilidade do

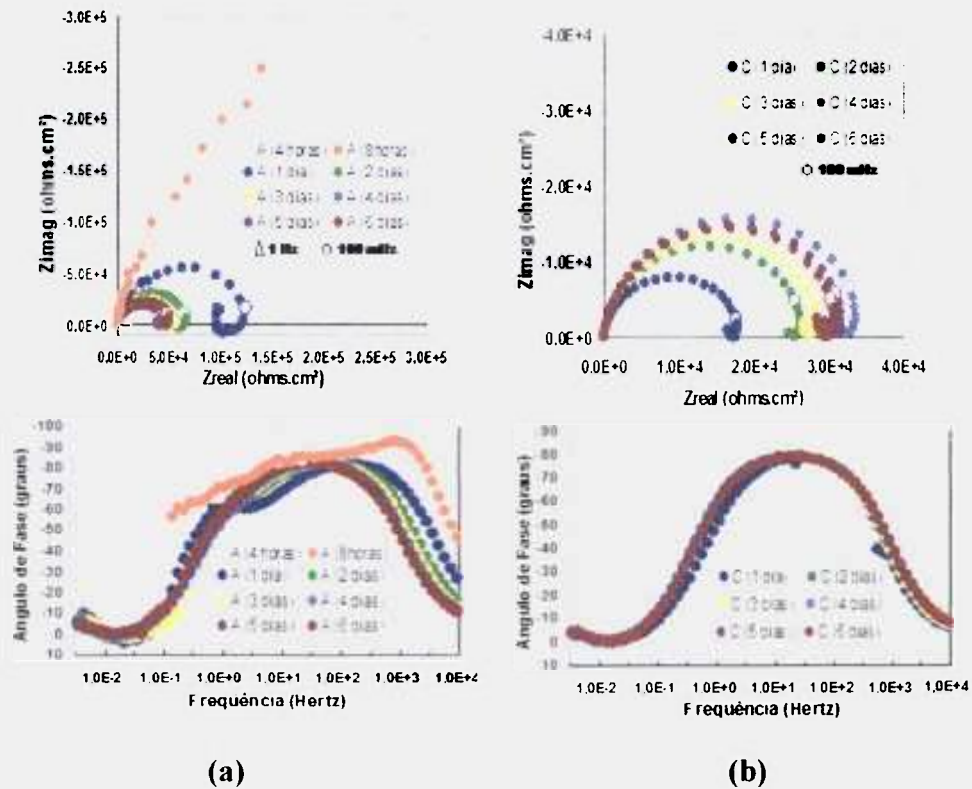
potencial de circuito aberto para este tipo de amostra. Entretanto, nota-se que a adsorção de moléculas auto-organizáveis é altamente dependente do tratamento superficial [Reis et al., 2003; Reis et al. 2004a; Reis et al. 2004b], e os diagramas de impedância indicam degradação da camada adsorvida com maior velocidade para as amostras cujas superfícies foram apenas desengraxadas em comparação com as desengraxadas e submetidas a ataque ácido. Embora se observe efeito benéfico do ataque ácido, nota-se que nas primeiras horas de imersão os diagramas também indicam a ocorrência de alta degradação da camada adsorvida, seguida por degradação mais lenta até seis dias de imersão.

Se por um lado o ataque ácido promove maior homogeneização da superfície com eliminação parcial dos precipitados de segunda fase ricos em ferro, por outro lado há formação de algumas cavidades profundas e estreitas, que podem reter íons agressivos em seu interior, facilitando a degradação da camada para maiores tempos de imersão, conforme foi indicado na Figura 7.29. Convém citar que mesmo após seis dias de ensaio, apesar de os resultados indicarem degradação da camada de SAM, observam-se valores de impedância ligeiramente superiores para as amostras que foram imersas em solução com SAM em comparação com as amostras que não passaram pelo estágio de adsorção de SAM. Estes resultados indicam que a degradação foi apenas parcial e que pode haver moléculas auto-organizáveis residuais ainda adsorvidas na superfície das amostras. A comparação dos resultados das amostras submetidas aos tratamentos C (desengraxe + SAM) e D (só desengraxe), indicam que para um dia de ensaio, o valor de impedância associado com a constante de tempo na região de altas frequências é similar para os dois tipos de amostras, indicando que apenas o desengraxe prévio a aplicação de SAM não é um tratamento apropriado. Entretanto, um aumento contínuo nos valores de impedância em altas frequências é observado em função do tempo para amostra após tratamento C, atingindo valores cerca de 1,5 vezes superior aos da amostra apenas desengraxada (tratamento D) após 6 dias de ensaio. Estes resultados indicam aumento da

resistência à corrosão da amostra tratada em SAM, o que pode ser explicado pela reorganização das moléculas de SAM na superfície da liga de alumínio. Felhosi *et al.* (2002) usando eletrodo de ferro Armco, relataram taxas rápidas de adsorção de SAM e baixas velocidades de organização destas moléculas na superfície do eletrodo. Sugere-se que durante o primeiro dia de imersão, ainda exista uma quantidade representativa de moléculas adsorvidas na superfície da liga, sendo estas moléculas desorvidas com o tempo de imersão em solução acidificada de sulfato de sódio. Após a desorção de parte das moléculas, pode ainda ocorrer interação entre as moléculas residuais e organização destas, o que influenciaria de forma benéfica na resposta de impedância.

As amostras preparadas conforme tratamento A (desengraxe + ataque ácido + SAM) apresentaram comportamento altamente capacitivo para 4 e 8 horas de imersão. O comportamento altamente capacitivo das amostras após tratamento A, com ângulos de fase de aproximadamente  $-90^\circ$  e um pico na região de altas frequências, associado com a camada de SAM, indica uma camada alta mente protetora na superfície da liga durante este período. Entre 8 e 24 horas de ensaio ocorre deslocamento deste pico para mais baixas frequências e diminuição do ângulo de fases indicando deterioração da camada de SAM neste período. Entre 1 dia e 6 dias de ensaio o pico a altas frequências continua se deslocando para frequências mais baixas, porém a velocidades bem menores, e sem haver mudança significativa dos ângulos de fase, o que poderia ser causado pelos processos competitivos resultantes da deterioração e organização da camada de SAM. Entre 1 e 2 dias de ensaio, ocorre maior interação das duas constantes de tempo, e a constante de tempo a frequências mais baixas (inferiores a 10 Hz) é identificada apenas como um ombro no diagrama de ângulo de fase de Bode. Estes diagramas indicam que para períodos maiores que 2 dias de ensaio há uma significativa estabilidade da liga, ocorrendo apenas uma pequena diminuição nos valores de impedância. Apesar da diminuição dos valores de impedância após 8 horas de imersão, as amostras submetidas ao

tratamento A apresentavam ainda, após 6 dias de ensaio, valores de impedância consideravelmente superiores comparativamente com as amostras preparadas pelos tratamentos B, C e D. Para a liga submetida ao tratamento C o que se observou foi o aumento mais significativo da impedância entre 1 e 4 dias de ensaio, e a diminuição lenta desta entre 4 e 6 dias de contato da liga com o eletrólito. Os diagramas de Nyquist e Bode para a liga submetida a este tratamento indicam que não ocorre mudança nos mecanismos de corrosão durante todo o período de ensaio.

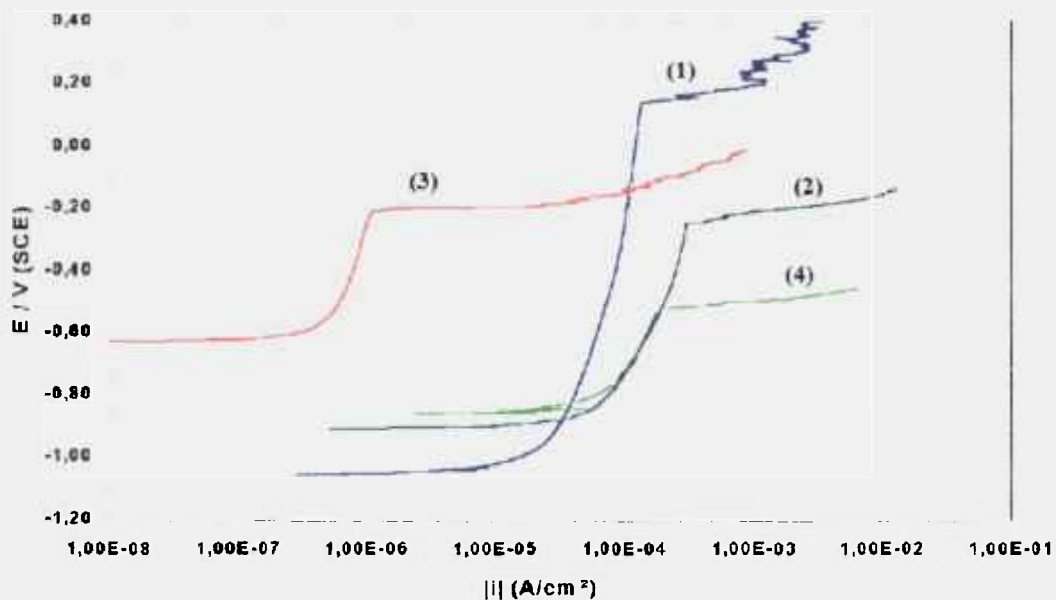


**Figura 7.37 – Evolução dos diagramas de Nyquist e de Bode em função do tempo para a liga AA5052H32, após (a) tratamento A (desengraxe, ataque ácido e tratamento em solução com SAM) e, (b) tratamento C (desengraxe e tratamento em solução com SAM). Solução de ensaio: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, naturalmente aerada, acidificada para pH = 4).**

A comparação dos resultados de EIE para a liga submetida aos tratamentos A e C, permite notar que ao fim do período de 6 dias de exposição as amostras submetidas ao tratamento C apresentam valores de impedância 1,5 vezes inferiores ao tratamento A, indicando o aumento da resistência à corrosão da liga de alumínio pelo uso de estágio intermediário de ataque ácido. A comparação dos diagramas de Bode obtidos para as amostras desengraxadas e submetidas ao ataque ácido (tratamento B) com os das amostras preparadas pelo tratamento A (desengraxe + ataque ácido + SAM), permite que se proponha que parte das moléculas adsorvidas ainda permanecem na superfície, mesmo após 6 dias de imersão, promovendo um ligeiro aumento na resistência a corrosão.

Conforme proposto anteriormente, o estágio intermediário de ataque ácido promove uma melhor condição superficial, pela remoção de partículas de precipitados, favorecendo a adsorção de SAM. Entretanto, a grande deterioração da camada de SAM nos 3 primeiros dias de imersão sugere adsorção fraca entre a molécula de SAM e a superfície do substrato. Isto pode ter ocorrido devido a retenção de resíduos do estágio de ataque ácido, causando a instabilidade da camada passiva de alumínio, pelos íons agressivos dos ácidos hidrófluídrico e nítrico. Se por um lado o ataque ácido proporciona uma superfície mais adequada para adsorção de SAM, uma vez que o radical hidrofílico da molécula utilizada neste estudo possui grande afinidade por camadas de óxido [Maeger et al 1998], por outro lado, o ataque ácido promove criação de cavidades na superfície da amostra, conforme demonstrado no capítulo 6, podendo ocasionar retenção de íons fluoretos, e, influenciando posteriormente na degradação da camada de SAM, bem como em sua remoção da superfície devido à corrosão da matriz da liga. A difusão destas espécies agressivas, principalmente dos íons fluoreto, para fora das cavidades, durante o período de ensaio, pode ser a razão para a maior estabilidade alcançada para a liga para períodos superiores a 3 dias de ensaio.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos com os tratamentos A, B, C e D na liga de alumínio AA5052H32, amostras desta liga foram ensaiadas por polarização potenciodinâmica anódica em eletrólito de sulfato de sódio 0,5 M, acidulado para pH 4 ao qual foram adicionados 30 ppm de íons cloreto. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 7.38. As curvas de polarização confirmam o efeito benéfico proveniente do ataque ácido prévio ao estágio de adsorção SAM, conforme anteriormente indicado pelos resultados de EIE, uma vez que a densidade de corrente passiva para as amostras submetidas ao tratamento A é cerca de duas ordens de magnitude menor que a associada ao tratamento C.



**Figura 7.38 – Curvas de polarização da liga AA5052H32 em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M naturalmente aerada (pH=4) e com adição de 30 ppm de íons cloreto. Amostras preparadas conforme: (1) tratamento C; (2) tratamento D, (3) tratamento A; (4) tratamento B.**

Esta figura (7.38) também demonstra que as amostras que sofreram ataque em solução ácida exibem menores potenciais de pite, independentemente se foram submetidas ou não ao tratamento com SAM. Este comportamento demonstra que, se por um lado o estágio de ataque

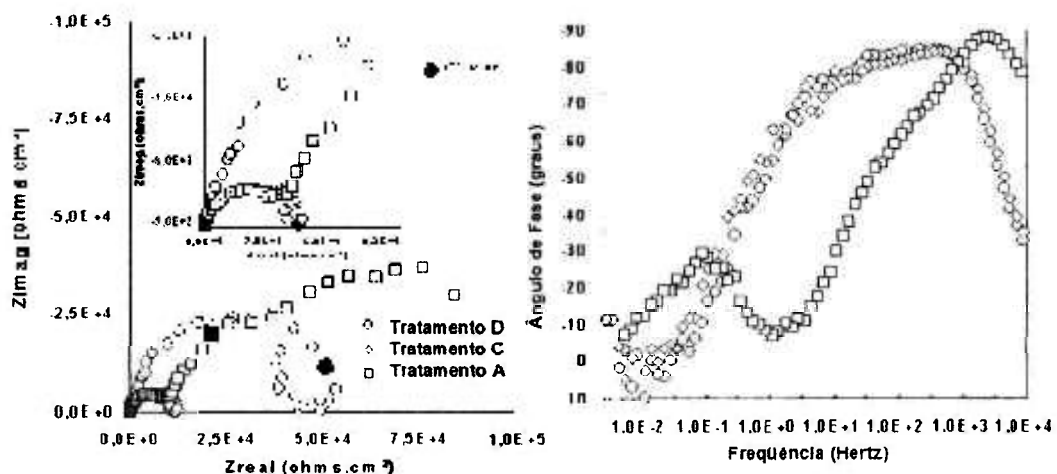
ácido proporciona a remoção de grande parte dos precipitados de segunda fase, por outro lado aumenta a susceptibilidade à corrosão localizada, a qual pode ser ocasionada por resíduos de solução ácida remanescente nas cavidades, conforme discutido anteriormente. Estes resultados apóiam a sugestão de que a remoção de precipitados de segunda fase ricos em ferro em soluções contendo ácido fluorídrico resultam no favorecimento da adsorção de SAM, mas também possui efeito prejudicial acelerando a deterioração da camada adsorvida.

A Figura 7.39 apresenta os diagramas obtidos para amostras de alumínio de alta pureza (99,999%) submetidas aos tratamentos A, C e D e imersas em solução de sulfato de sódio (pH=4) para 24 horas de imersão. Conforme esperado, as amostras de Al puro submetido ao tratamento D apresentaram maiores impedâncias em comparação com a liga AA5052 H32 (submetida ao mesmo tratamento), devido à ausência de precipitados de segunda fase. Já as amostras de alumínio puro submetido ao tratamento A exibiram impedâncias da mesma ordem de grandeza em comparação com a liga AA5052 H32 preparada pelo mesmo tratamento. Este resultado confirma que o estágio de ataque ácido é efetivo na remoção de grande parte dos precipitados de segunda fase da superfície. Entretanto, para o alumínio puro são observadas duas constantes de tempos, mais distintamente separadas, indicando que a adsorção de SAM e formação de uma camada protetora é favorecida no alumínio puro.

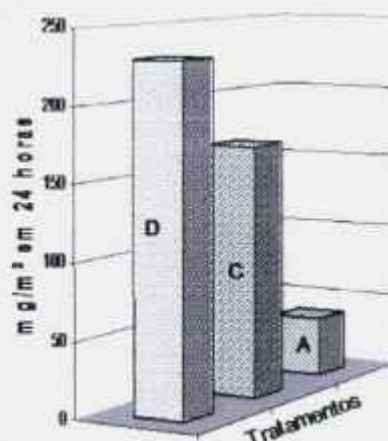
O único resultado não esperado foi obtido com o tratamento C, pois foram obtidos menores valores de impedância para o alumínio puro em comparação com as demais amostras testadas. Sugere-se que este comportamento é causado pelo tratamento superficial. É usual que alumínio puro seja previamente polido. É possível que o tratamento do eletrodo em solução alcalina industrial de agressividade média, após o polimento, possa ter causado a remoção do óxido formado naturalmente de maneira uniforme. Já no caso das ligas de alumínio, o desengraxe em solução alcalina causa o ataque de regiões mais ativas da liga e remoção parcial do óxido. Desta forma, a imersão da liga em solução contendo SAM produz a adsorção de

SAM nas regiões onde o óxido permaneceu, resultando em aumento da resistência à corrosão desta em comparação ao alumínio puro tratado da mesma forma. No caso do alumínio puro o estágio de ataque ácido, em meio de ácido nítrico e fluorídrico, se por um lado causa o ataque da camada de óxido, por outro lado promove a passivação da superfície de alumínio pelo ácido nítrico [Blanc et al 2003].

Ensaio gravimétrico realizado com amostras da liga AA5052H32 preparadas conforme tratamentos A, C e D demonstraram menores perdas de massa para as amostras que foram desengraxadas e em seguida tratadas em solução com SAM, quando comparadas com aquelas apenas desengraxadas, conforme mostra a Figura 7.40. Também é observado que a liga submetida ao tratamento A (desengraxante + ataque ácido + SAM) apresentou o melhor desempenho, confirmando a hipótese de que a remoção de precipitados de segunda fase e a posterior passivação da superfície pela ação do ácido nítrico favorece a adsorção de SAM na superfície da amostra.

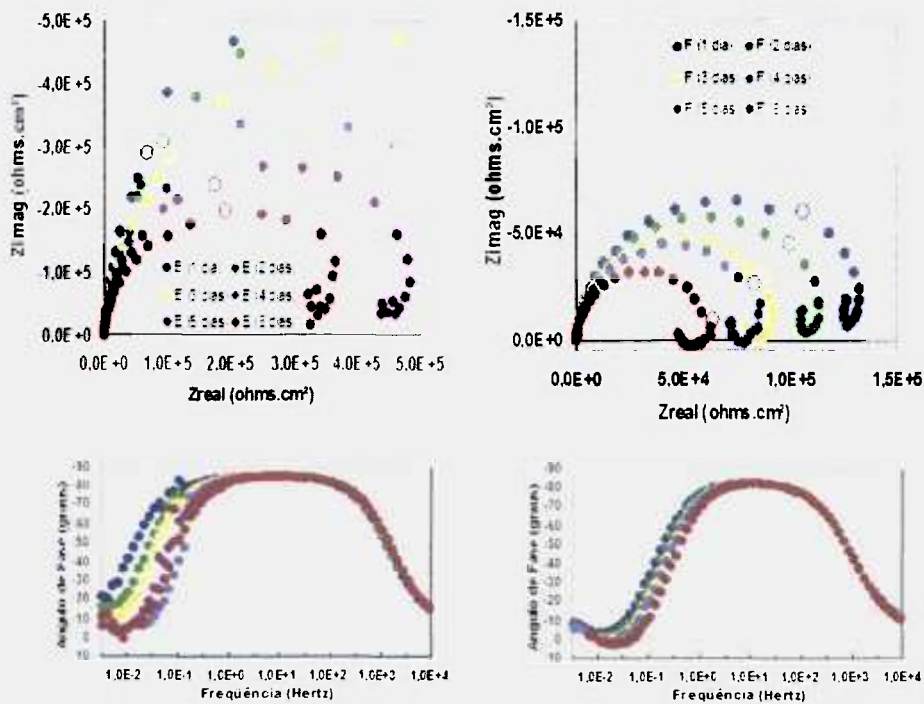


**Figura 7.39 – Diagramas de Nyquist e Bode para alumínio puro (99,999%) após 1 dia de imersão em solução 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada (pH= 4).**



**Figura 7.40 – Resultados de ensaio gravimétrico para a liga AA5052H32, após tratamentos A (desengraxe+ataque ácido+SAM), C (desengraxe+SAM) e D (desengraxe) seguidos por imersão durante 24 horas em solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , naturalmente aerada,  $\text{pH}=4$ .**

A Figura 7.41 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para amostras cromatizadas com estágio intermediário de ataque ácido (tratamento E), e sem estágio intermediário de ataque ácido (tratamento F). Maiores valores de impedância e ângulos de fases mais capacitivos foram obtidos durante todo o período de ensaio para as amostras que foram preparadas com estágio de ataque ácido. A maior resistência da camada de cromato formada para este último tipo de tratamento deve estar associada com uma maior espessura e maior quantidade de cromo hexavalente residual na camada porosa das amostras que passaram por estágio de ataque ácido. Estes resultados estão de acordo com a literatura [Campestrini et al 2001] onde é reportado que o estágio de ataque ácido em solução de ácidos nítrico e fluorídrico, além de remover e nivelar a superfície gera melhores condições para formação da camada de cromato.



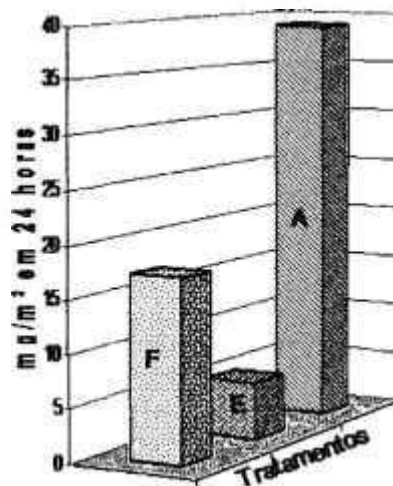
**Figura 7.41 – Evolução dos diagramas de Nyquist e Bode em função do tempo de ensaio para a liga AA5052H32, após tratamento E (desengraxe + ataque ácido + cromatização), e tratamento F (desengraxe + cromatização). Resultados obtidos em solução 0,5M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturalmente aerada, pH=4.**

As amostras cromatizadas segundo processo industrial, sem estágio de ataque ácido, apresentaram valores de impedância similares para o primeiro e sexto dia de ensaio, em comparação com as amostras preparadas conforme tratamento A (desengraxe + ataque ácido + SAM), indicando que a substituição do processo de cromatização industrial pelo processo de adsorção de moléculas auto-organizáveis (SAM) é viável do ponto de vista da resistência à corrosão. Convém citar, entretanto, que as amostras cromatizadas apresentaram degradação mais lenta da camada, indicando maior estabilidade desta em comparação às camadas formadas pelos tratamentos A e F.

Os valores iniciais de impedância associados às amostras preparadas pelo tratamento A, sugerem que a utilização deste tratamento como potencial substituto ao processo de cromatização é viável, embora este deva ser utilizado com posterior recobrimento de tinta, pois

para aplicação sem revestimento orgânico, o tratamento com moléculas auto-organizáveis exibe menor desempenho que as amostras preparadas pelo processo de cromatização.

Ensaio gravimétrico, cujos resultados são apresentados na Figura 7.42 após os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo observado que as amostras que foram submetidas ao processo de adsorção de moléculas auto-organizáveis (SAM) apresentaram maior perda de massa que as amostras preparadas pelo processo de cromatização, seja com ou sem ataque ácido. É provável que isto ocorra devido à rápida degradação da camada adsorvida de moléculas auto-organizáveis.



**Figura 7.42 – Resultados do ensaio gravimétrico para liga AA5052H32, após tratamentos A (desengraxe + ataque ácido + SAM), E (desengraxe + ataque ácido + cromatização), e F (desengraxe + cromatização), e imersão por 24 horas em solução naturalmente aerada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH = 4.**

A estimativa do grau de inibição para os processos de adsorção de moléculas auto-organizáveis e os de cromatização, com e sem ataque ácido, foi realizada e os resultados são exibidos na Tabela 7.15. Observa-se que o processo de adsorção de moléculas auto-organizáveis é mais sensível ao preparo superficial prévio do que o tratamento de cromatização. O tratamento de cromatização sem ataque ácido prévio (processo em uso industrialmente) produziu grau de inibição similar ao do tratamento A (desengraxe+ataque

ácido+ SAM). A diferença do grau de inibição entre os tratamentos A e C apóia os resultados de EIE previamente discutidos, sendo observado que o preparo inadequado (remanescendo grande quantidade superficial de precipitados de segunda fase) prejudica a cinética de adsorção, favorecendo a formação de camada descontínua e favorecendo as reações interfaciais nos pontos de falha. No início do desenvolvimento destas moléculas foi sugerido que a presença de precipitados de segunda fase na superfície seria benéfica, pois nestas regiões ocorreria aglomeração de moléculas auto-organizáveis e, posteriormente, o excesso seria redistribuído [Schidmte-Hansberg, 2004]. Entretanto, os resultados eletroquímicos e os gravimétricos demonstram que a aglomeração destas moléculas nos precipitados de segunda fase não promove maior resistência à corrosão e, de maneira oposta, prejudica a adsorção na superfície do alumínio de forma homogênea e coordenada.

**Tabela 7.15 – Grau de inibição proporcionado às amostras da liga AA5052 após diversos tratamentos.**

Tratamento	Perda de Massa, PM, (mg.m <sup>2</sup> em 24 horas)	Fórmula	% Inibição
A	38,9	$100x(PM_B - PM_A)/PM_B$	91,6
B	463,6		
C	167,8	$100x(PM_D - PM_C)/PM_D$	26,9
D	229,6		
E	5,3	$100x(PM_B - PM_F)/PM_B$	98,6
F	17,2	$100x(PM_D - PM_F)/PM_D$	92,5

### Considerações Gerais

Os resultados apresentados neste capítulo indicam que a adsorção de SAM é fortemente influenciada pela preparação superficial prévia do substrato. A melhor condição para a adsorção de SAM na liga de alumínio AA5052 H32 foi obtida para amostras desengraxadas e atacadas em solução de ácido nítrico e fluorídrico. Entretanto, foi observada rápida degradação

da camada adsorvida, podendo este fenômeno ter ocorrido em função de possível retenção de componentes agressivos da solução de ataque nas cavidades formadas durante o ataque ácido.

Os resultados também indicaram a viabilidade de substituição do processo de cromatização pelo tratamento da liga de alumínio AA5052 H32, com formação de camada adsorvida por imersão em solução de SAM.

### **ESTUDO DE CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS COM TINTA, E SUBMETIDOS PREVIAMENTE OU À CROMATIZAÇÃO OU A TRATAMENTO COM SAM**

Corpos-de-prova destinados para aplicação de tinta tiveram suas superfícies preparadas por diversos tratamentos (A, B, C, D e F) conforme citados no item 7.2.3. Todos os tratamentos foram seguidos por recobrimento de tinta pó em processo industrial. Foram ensaiados 5 corpos-de-prova em cada condição (tratamentos: A, B, C, D, e F). São apresentados os resultados de apenas 3 corpos-de-prova.

#### **8.1 - Espessura da camada de tinta**

A espessura da tinta foi determinada utilizando aparelho ELCOMETER 300 – Coating Thickness Gauge, para materiais não ferrosos. As espessuras do revestimento em todos os painéis recobertos foram medidas em três regiões, a saber, próximo à extremidade esquerda, próximo à direita e no centro dos painéis, conforme Tabela 8.1.

Observou-se uma grande dispersão dos resultados com espessura média de 26 – 59 microns. Esta variação de espessura é devida ao recobrimento com tinta por processo industrial, onde há grandes dificuldades em obter menores variações, uma vez que o equipamento de pintura deve ser programado para diversas formas geométricas de peças. Este fato contribui para a grande dispersão obtida na espessura de tinta.

**Tabela 8.1 – Espessura do revestimento de tinta dos corpos-de-prova pintados após os cinco tratamentos superficiais estudados (valores medidos em microns).**

Tratamento	Medições	Média	Desvio Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
A	125	41,8	15,6	26,2	57,5
B	125	41,0	12,7	28,4	53,7
C	125	39,7	15,7	24,0	55,4
D	125	44,3	20,3	24,0	64,6
F	125	45,1	15,7	29,4	60,8
TOTAL	625	42,4	16,3	26,1	58,6

## 8.2 Câmara úmida

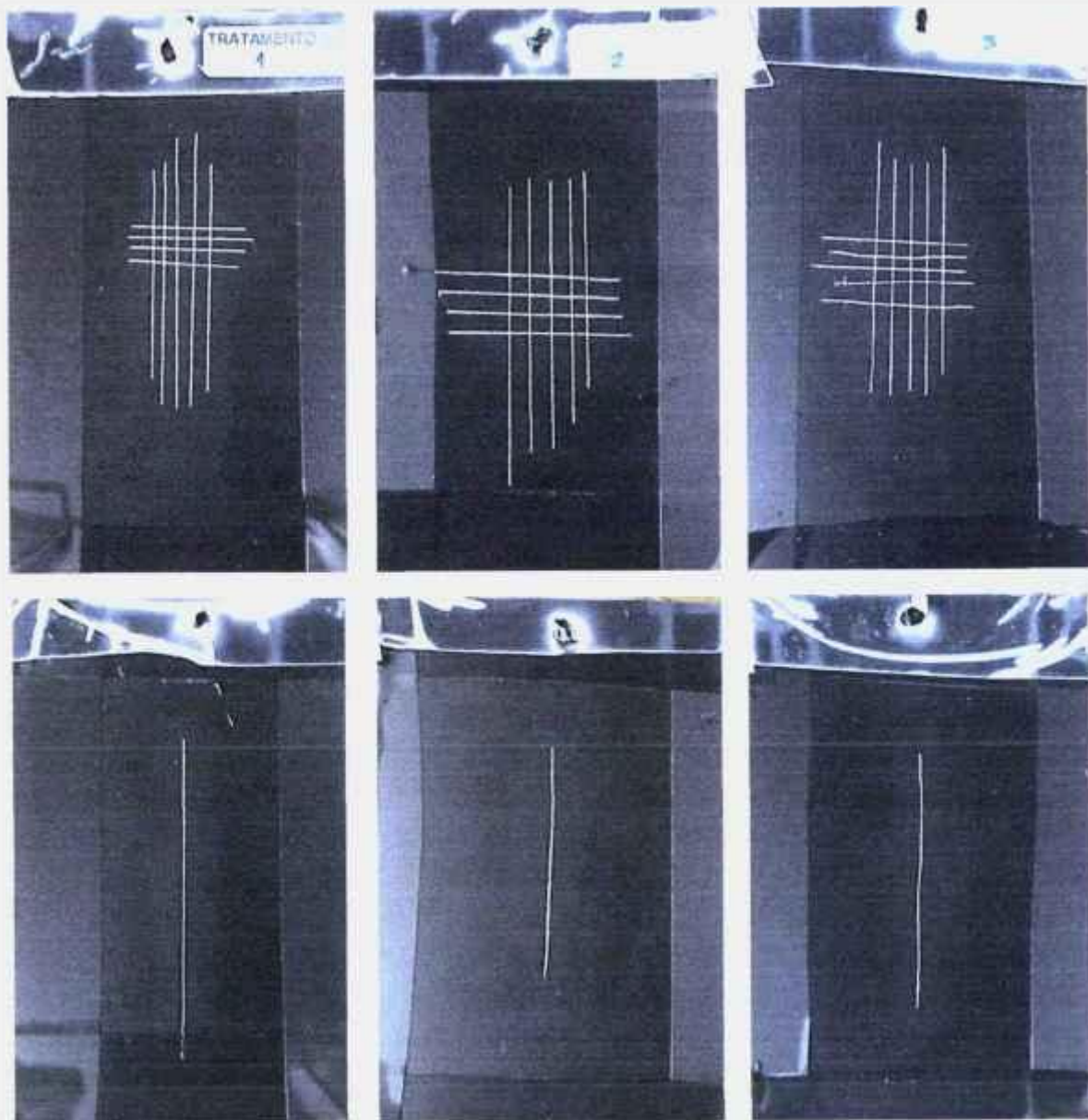
Ensaio de câmara úmida para os cinco tipos de corpos-de-prova foi realizado com tempo de até 2000 horas, em câmara fechada com umidade relativa de 95% e temperatura do vapor de 45°C. Antes de se iniciar o ensaio de câmara úmida, as camadas de tinta foram danificadas até se atingir o substrato; de um lado do painel o dano foi feito na forma de risco escleriométrico em forma de grade (#), e do outro lado do painel, foi realizado um risco reto. A aderência foi avaliada em tempos intermediários até 2000 horas de ensaio. As Figuras 8.1 a 8.15 exibem o registro fotográfico após o ensaio de aderência para tempos de 500, 1000 e 2000 horas de ensaio em câmara úmida para os painéis correspondentes aos cinco tratamentos estudados e recobertos com tinta a pó. Convém citar que são mostrados apenas 3 painéis, pelo fato de ter sido desconsiderado o painel com melhor resultado e aquele com pior resultado obtido.

Ao se comparar os corpos-de-prova observa-se que com 500 horas de ensaio os tratamentos apresentaram resultados semelhantes. Para comparar os resultados foram atribuídos notas de 1 a 5, sendo a nota 1 atribuída para corpos-de-prova sem perda de

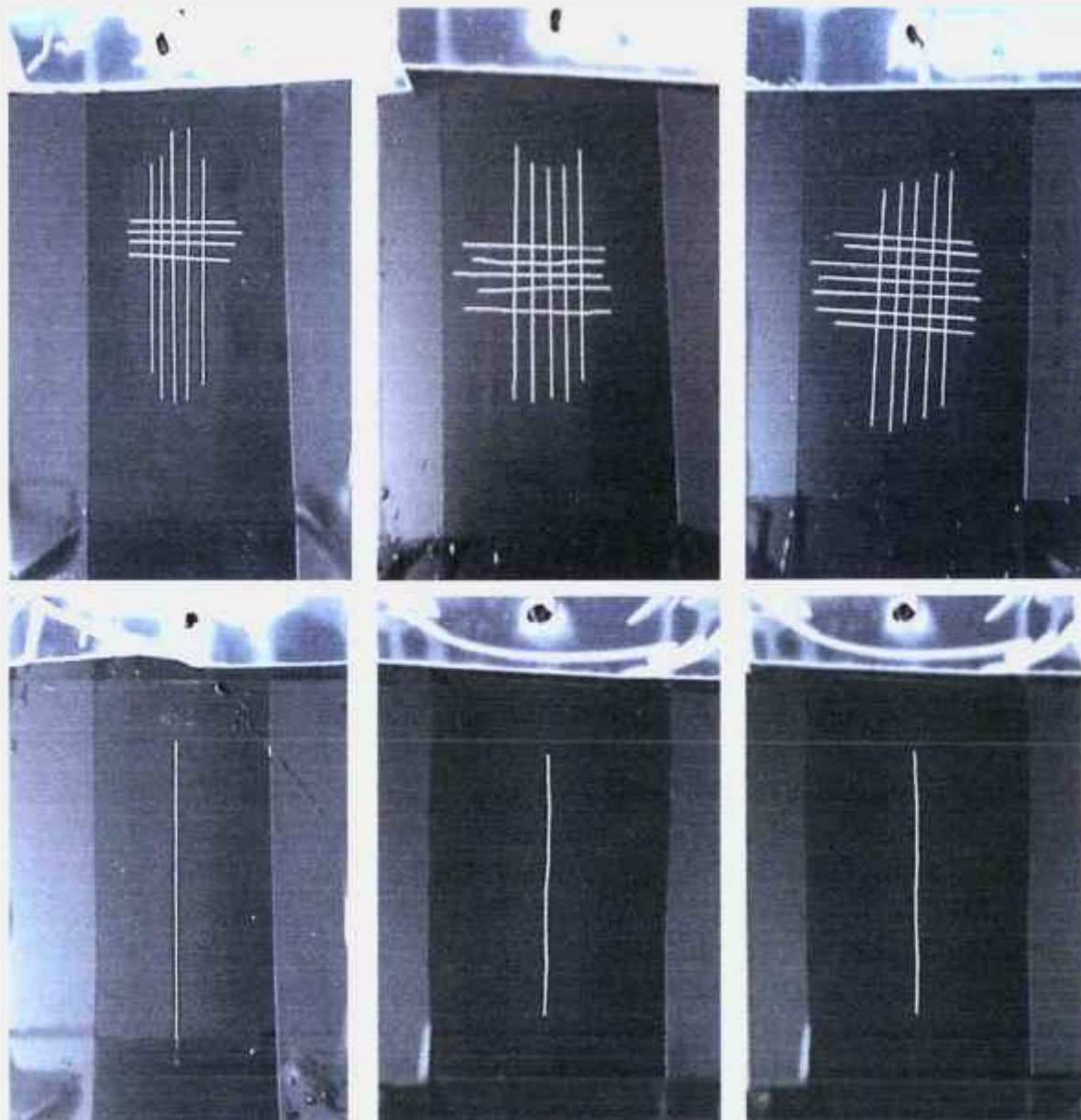
aderência, e a nota 5 para o pior resultado (painel 3, tratamento B após 2000 horas de ensaio). A Tabela 8.2 exibe a classificação dos corpos-de-prova após o ensaio de câmara úmida. Observa-se que após 500 horas de exposição em ensaio de câmara úmida não foram detectadas diferenças de resistência à corrosão devido à baixa agressividade do ensaio. Após 1000 horas de exposição os tratamentos B e C apresentaram pequena perda de aderência do lado do painel com incisão esclerimétrica na forma de grade, sendo este resultado mantido até as 2000 horas de exposição. Foi observado que na face com risco esclerimétrico não houve nenhuma perda de aderência e este resultado indica que para aumentar-se a agressividade do ensaio de câmara úmida, os ensaios deveriam ser realizados com danificação esclerimétrica em forma de grade. Com os resultados obtidos pode-se fazer a classificação em termos de resistência à corrosão na seguinte seqüência:  $A=D=F \geq C \geq B$  para 1000 e 2000 horas de ensaio.

**Tabela 8.2 – Notas atribuídas aos corpos-de-prova após ensaio de câmara úmida por diversos tempos de exposição.**

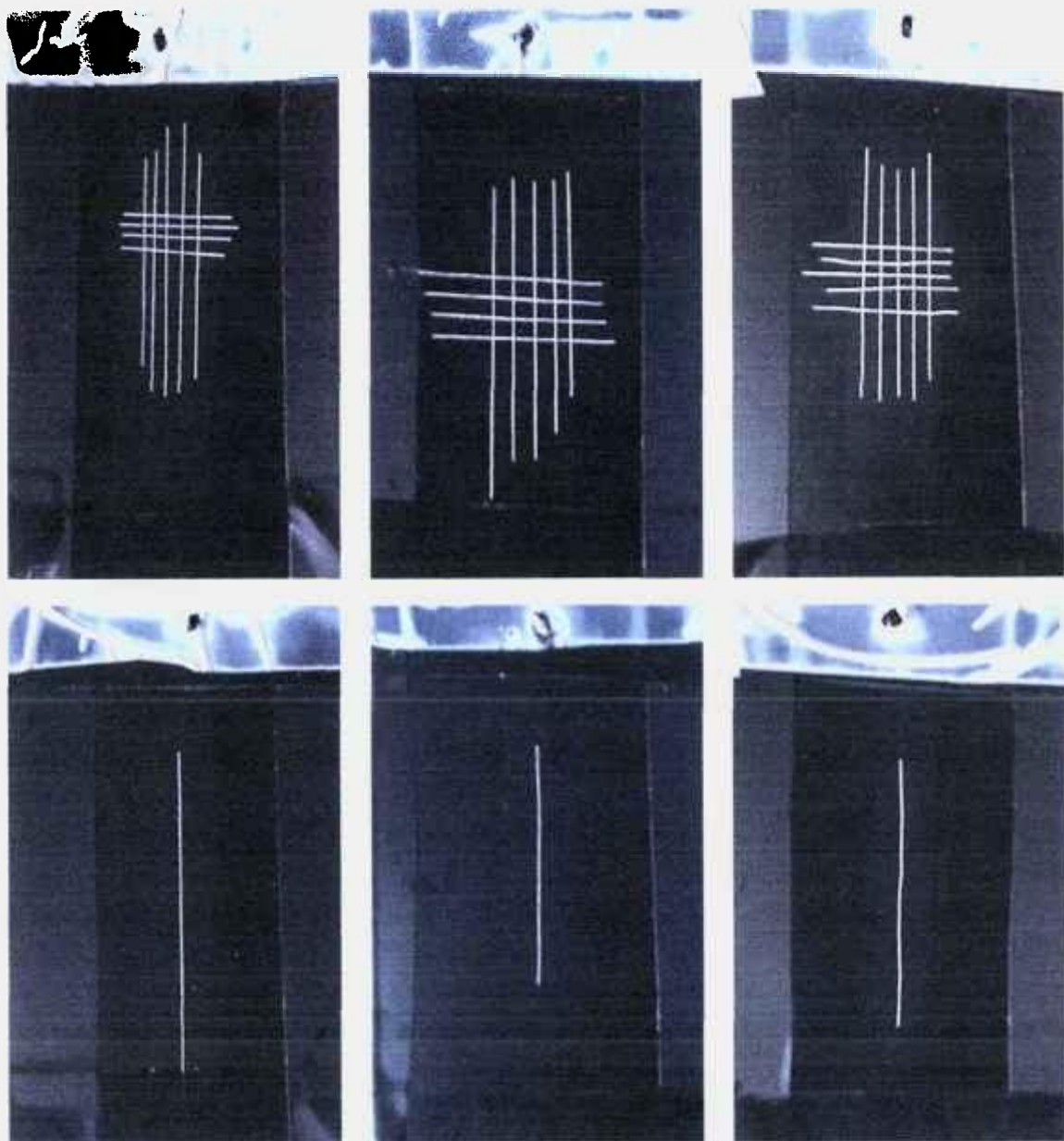
Tratamento	500 horas		1000 horas		2000 horas	
	Grade	Risco	Grade	Risco	Grade	Risco
A	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
B	1/1/1	1/1/1	3/1/2	1/1/1	3/1/5	1/1/1
C	1/1/1	1/1/1	2/1/1	1/1/1	2/1/1	1/1/1
D	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
F	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1



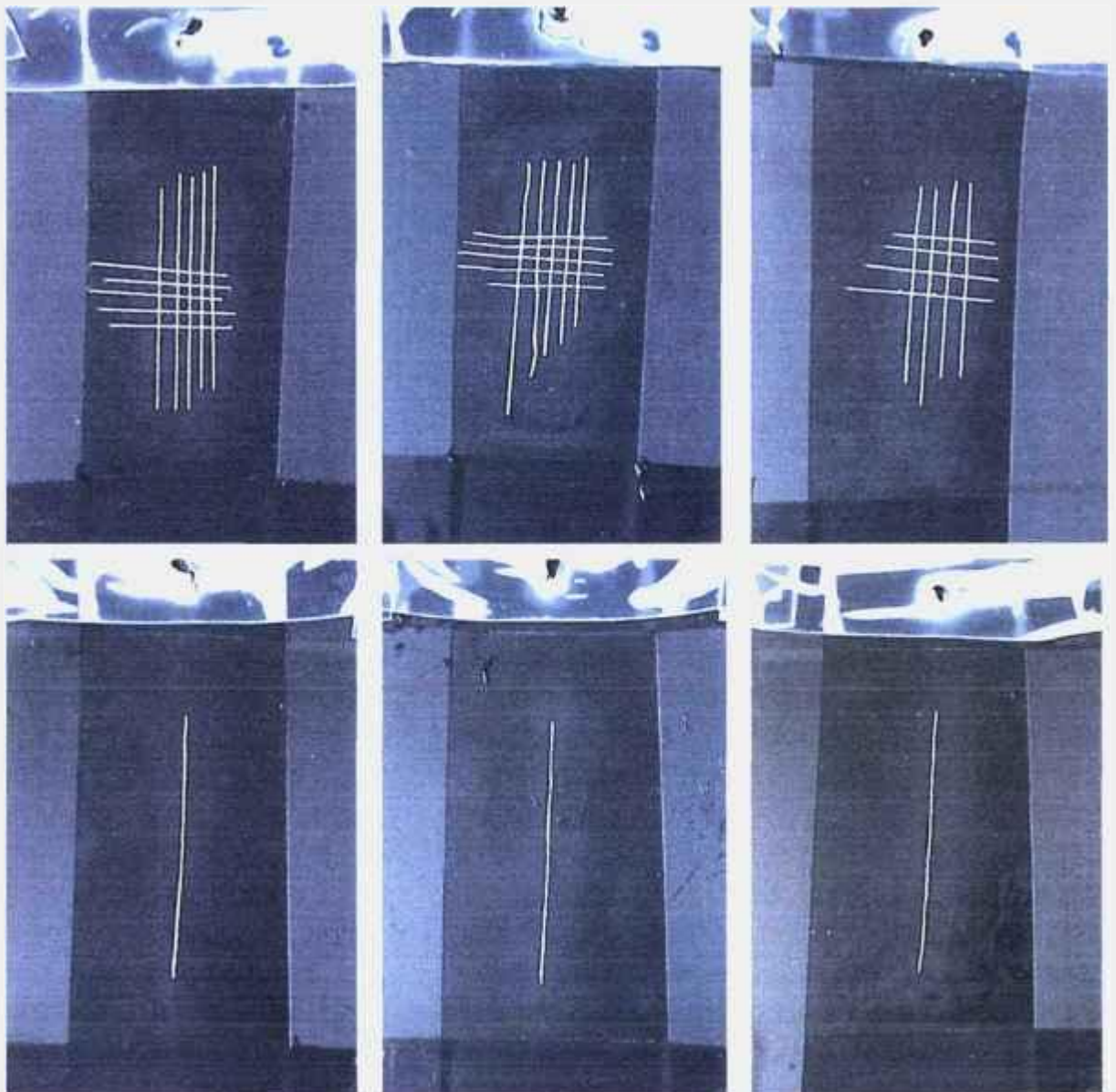
**Figura 8.1 – Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento A e em seguida, pintadas.**



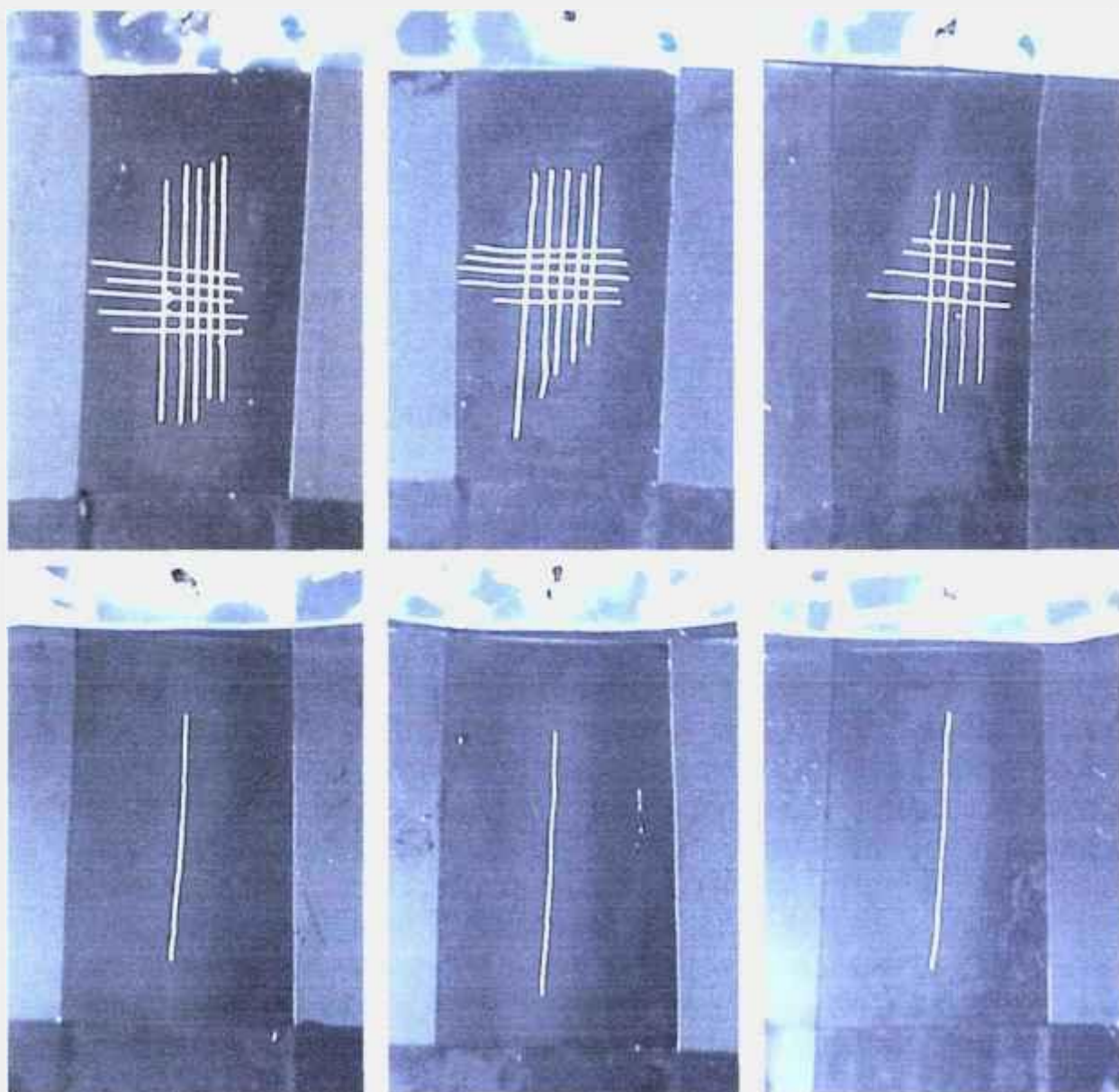
**Figura 8.2 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento A e em seguida, pintadas.**



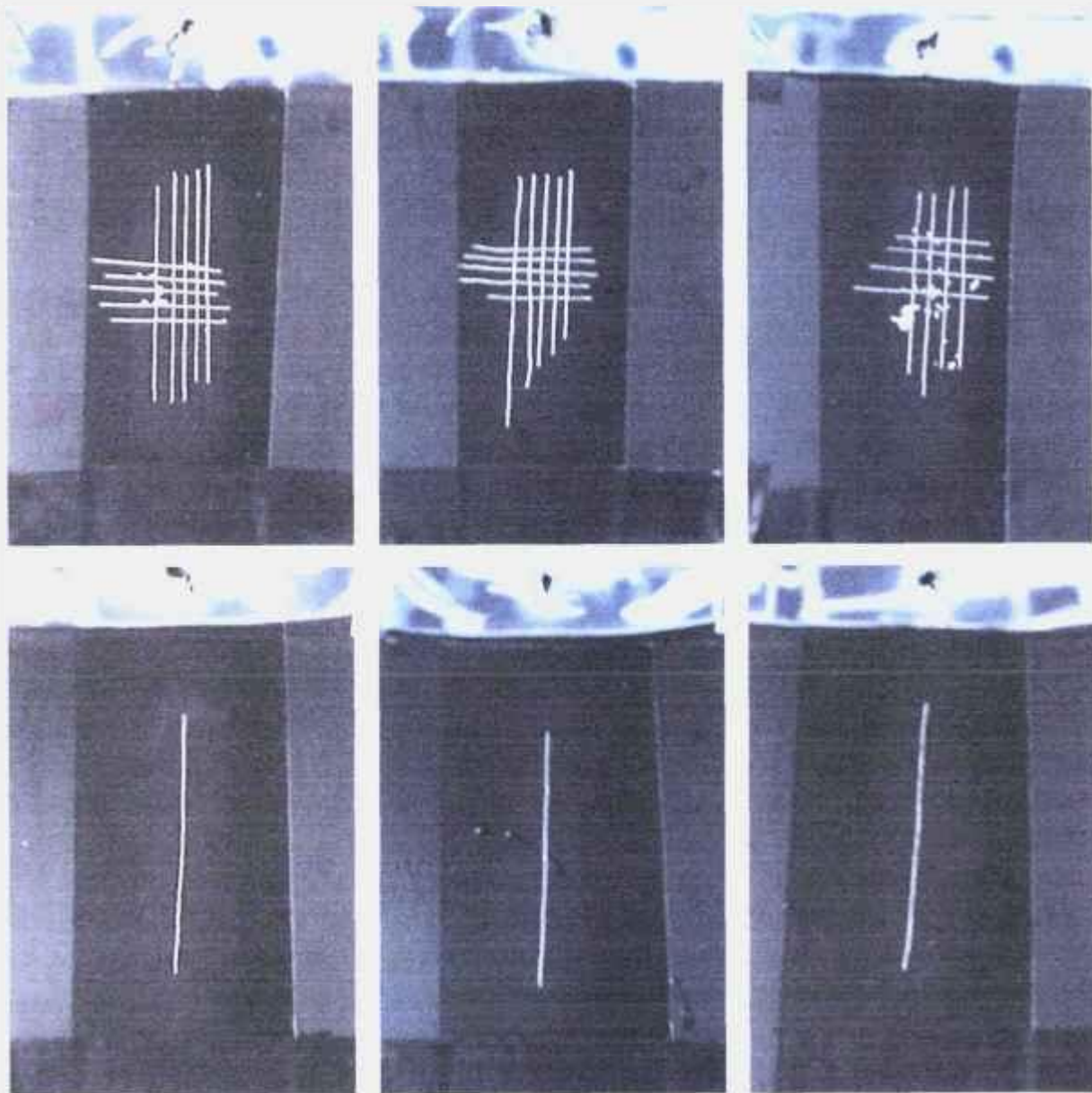
**Figura 8.3 – Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfície preparada pelo tratamento A e em seguida, pintadas.**



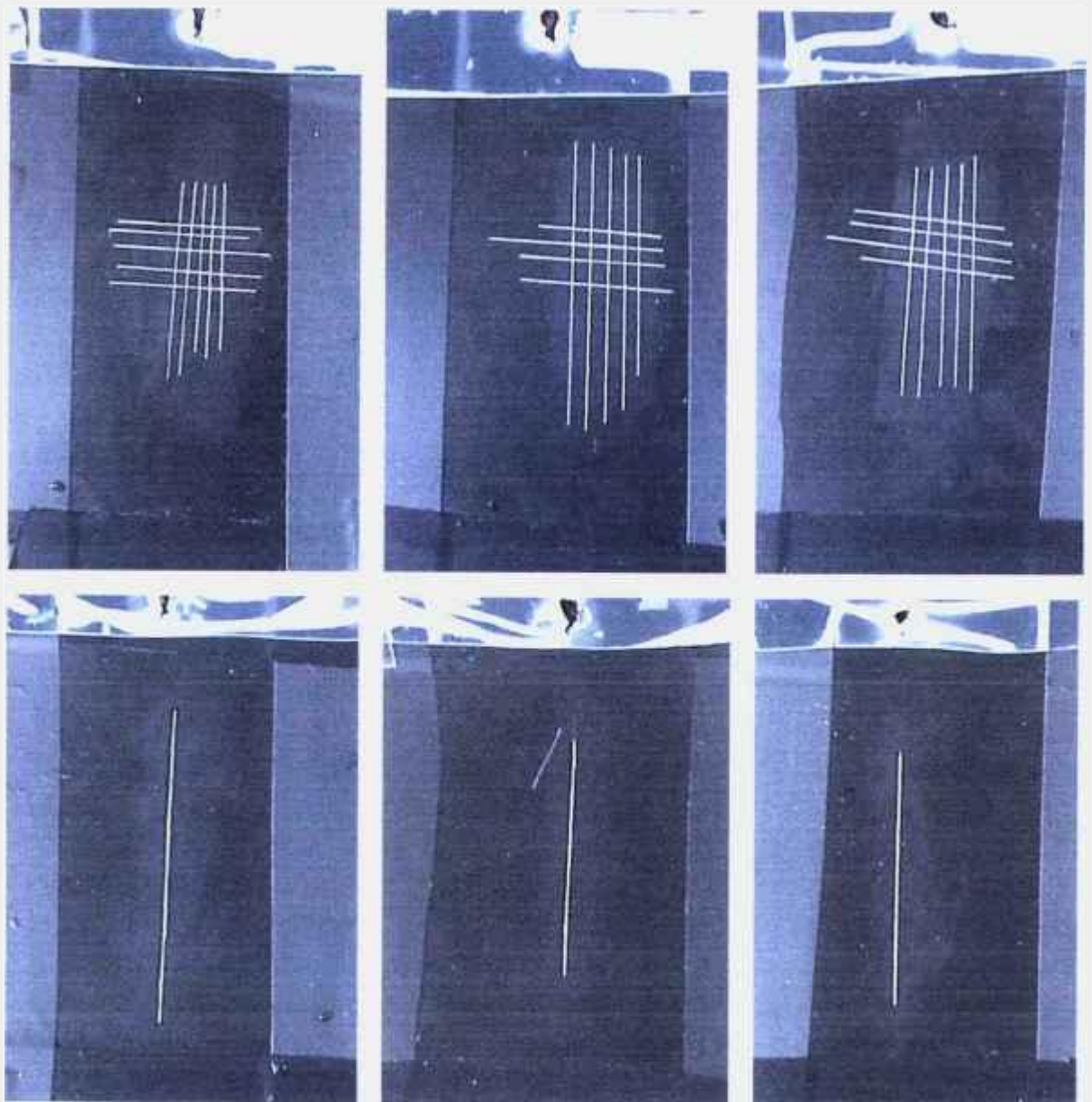
**Figura 8.4 – Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e em seguida, pintadas.**



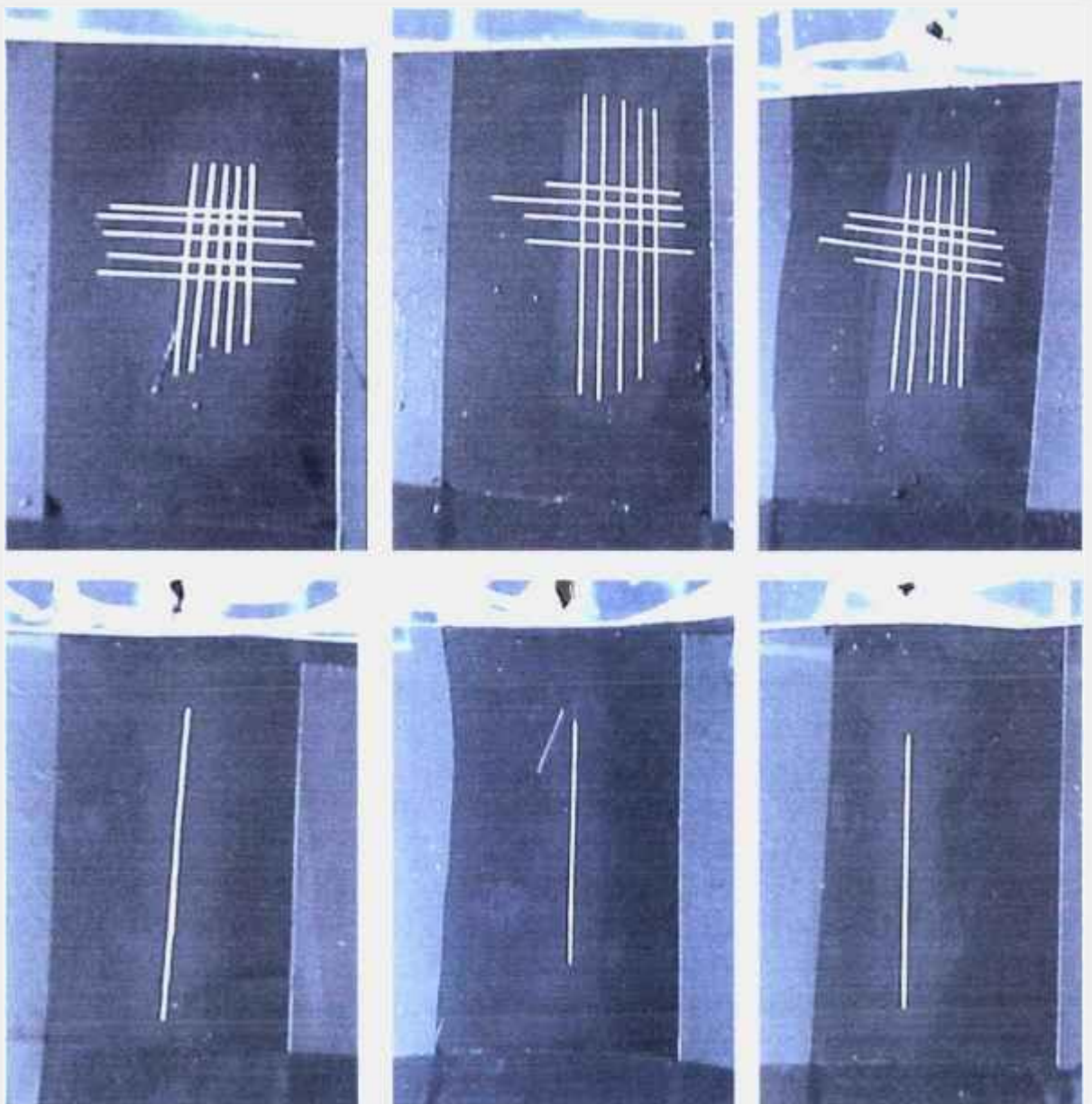
**Figura 8.5 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e em seguida, pintadas.**



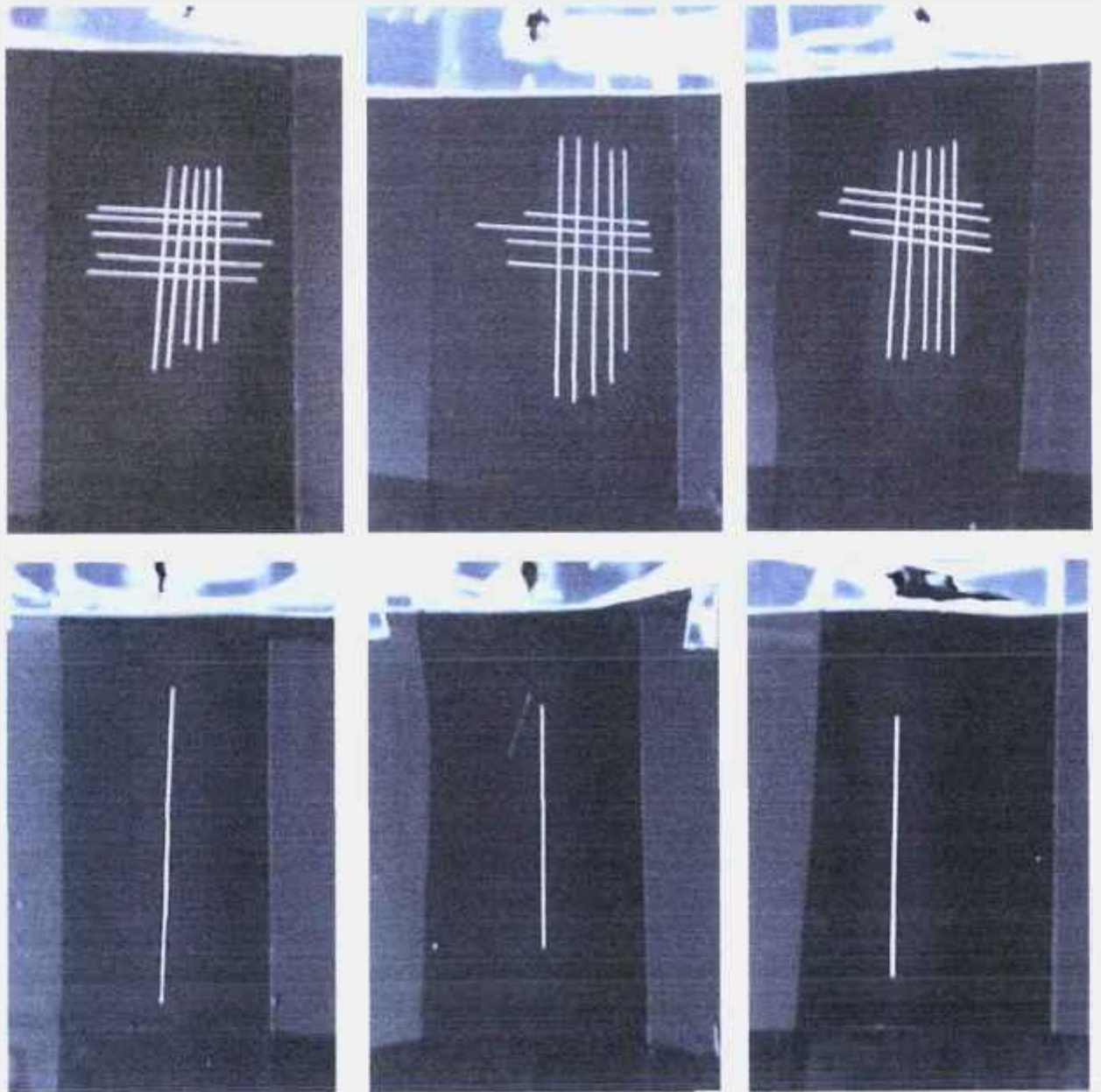
**Figura 8.6 – Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento B e em seguida, pintadas.**



**Figura 8.7 –Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e em seguida, pintadas.**



**Figura 8.8 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e em seguida pintadas.**



**Figura 8.9 – Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento C e em seguida, pintadas.**

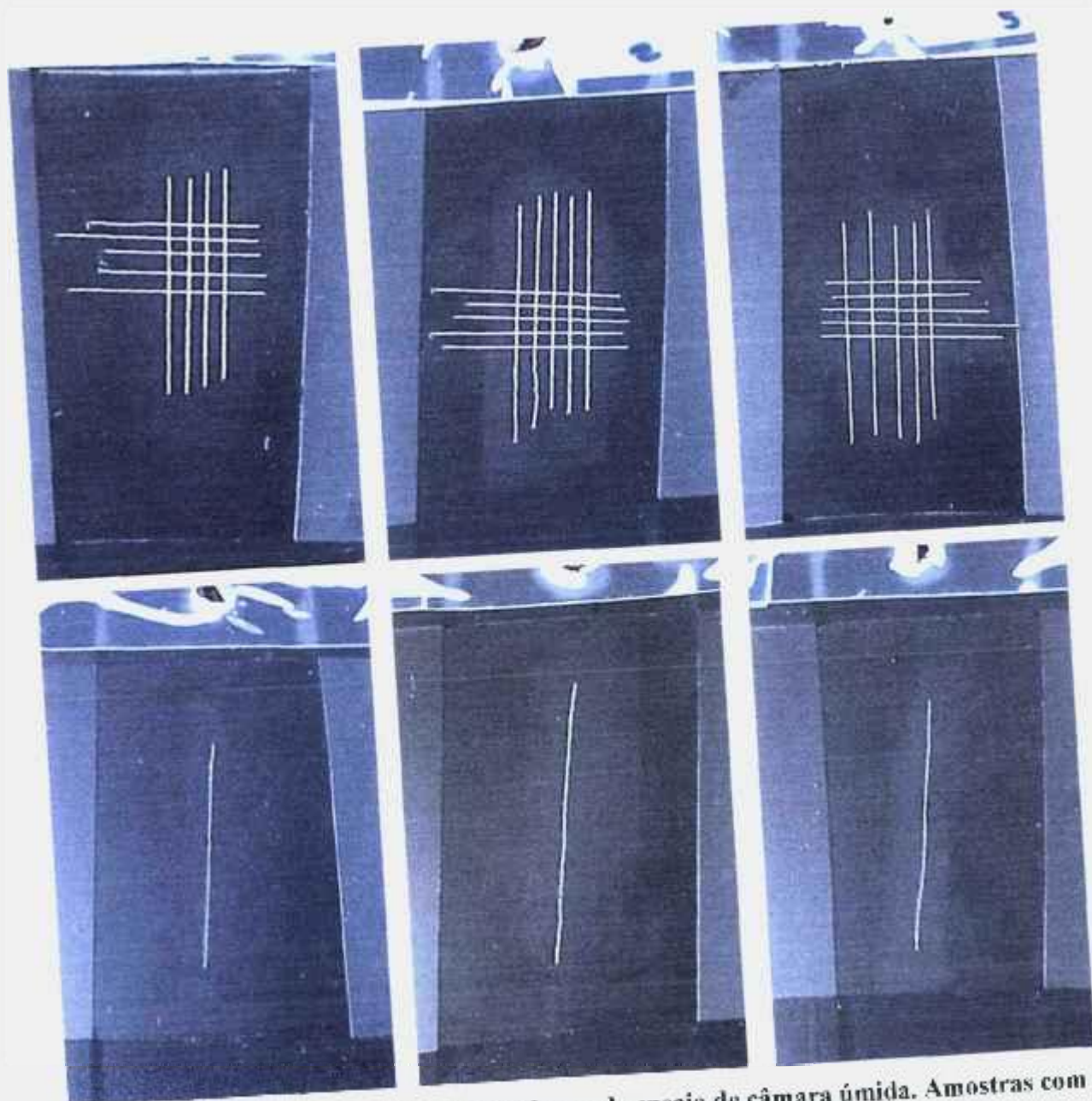
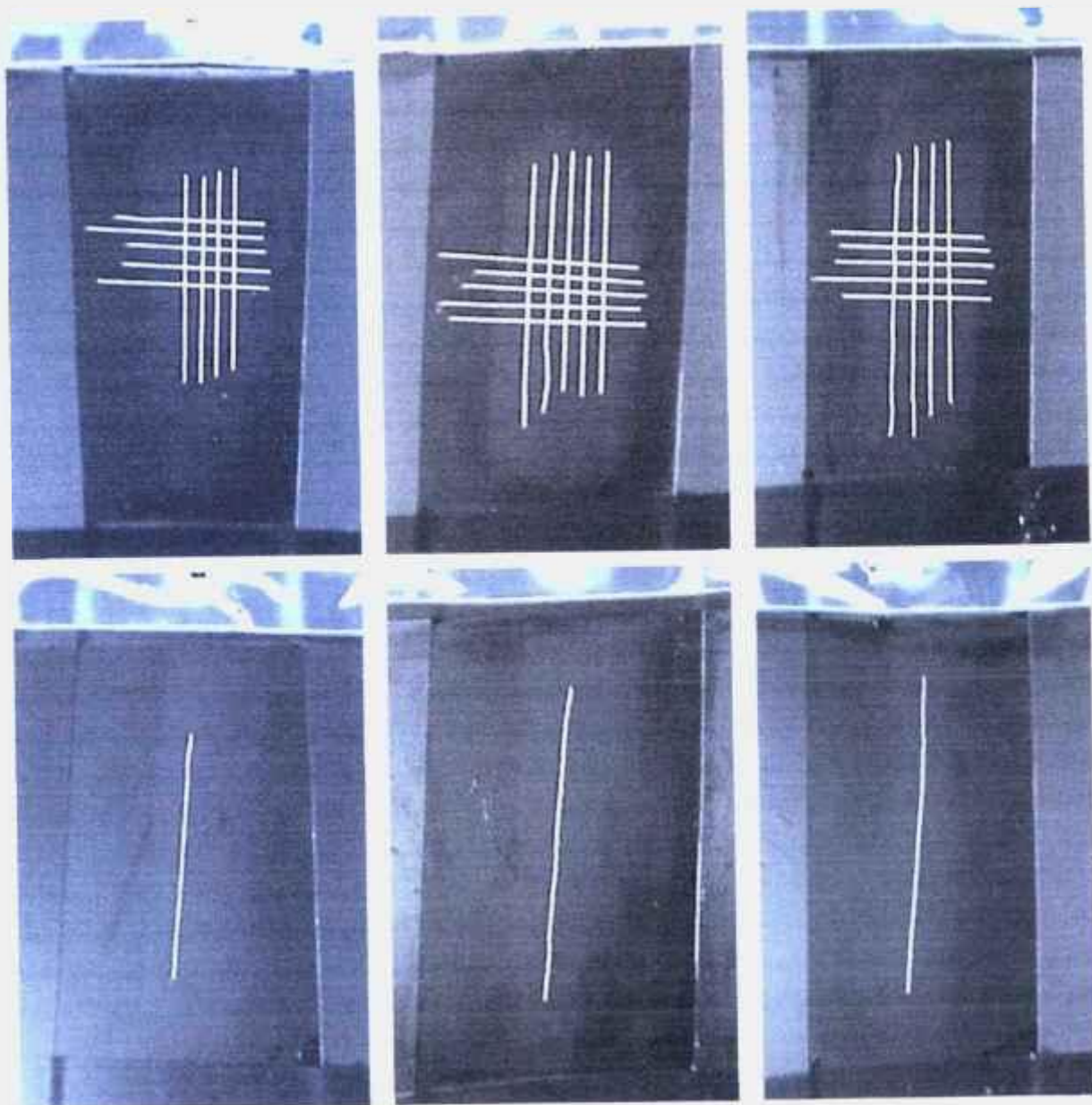
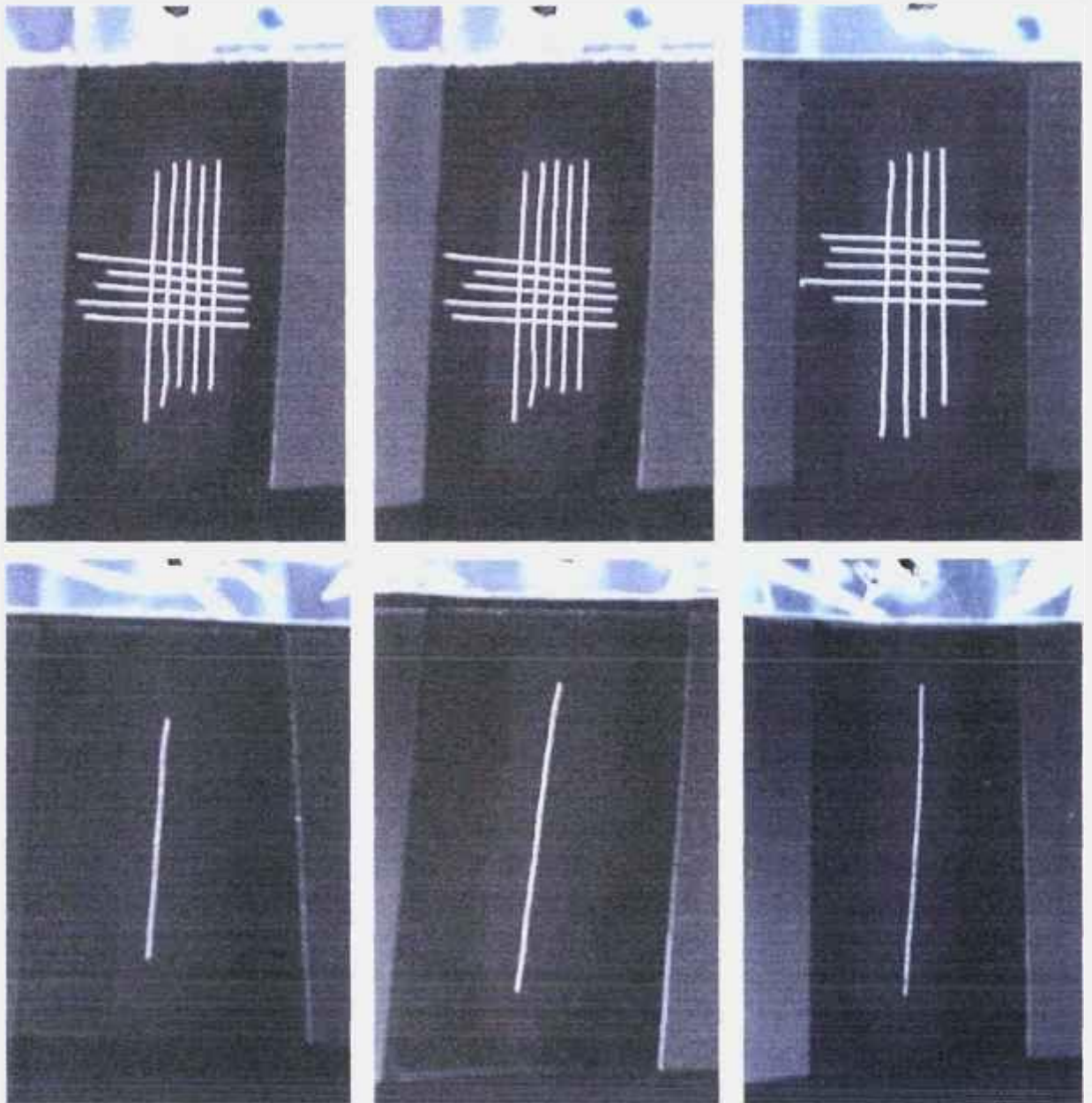


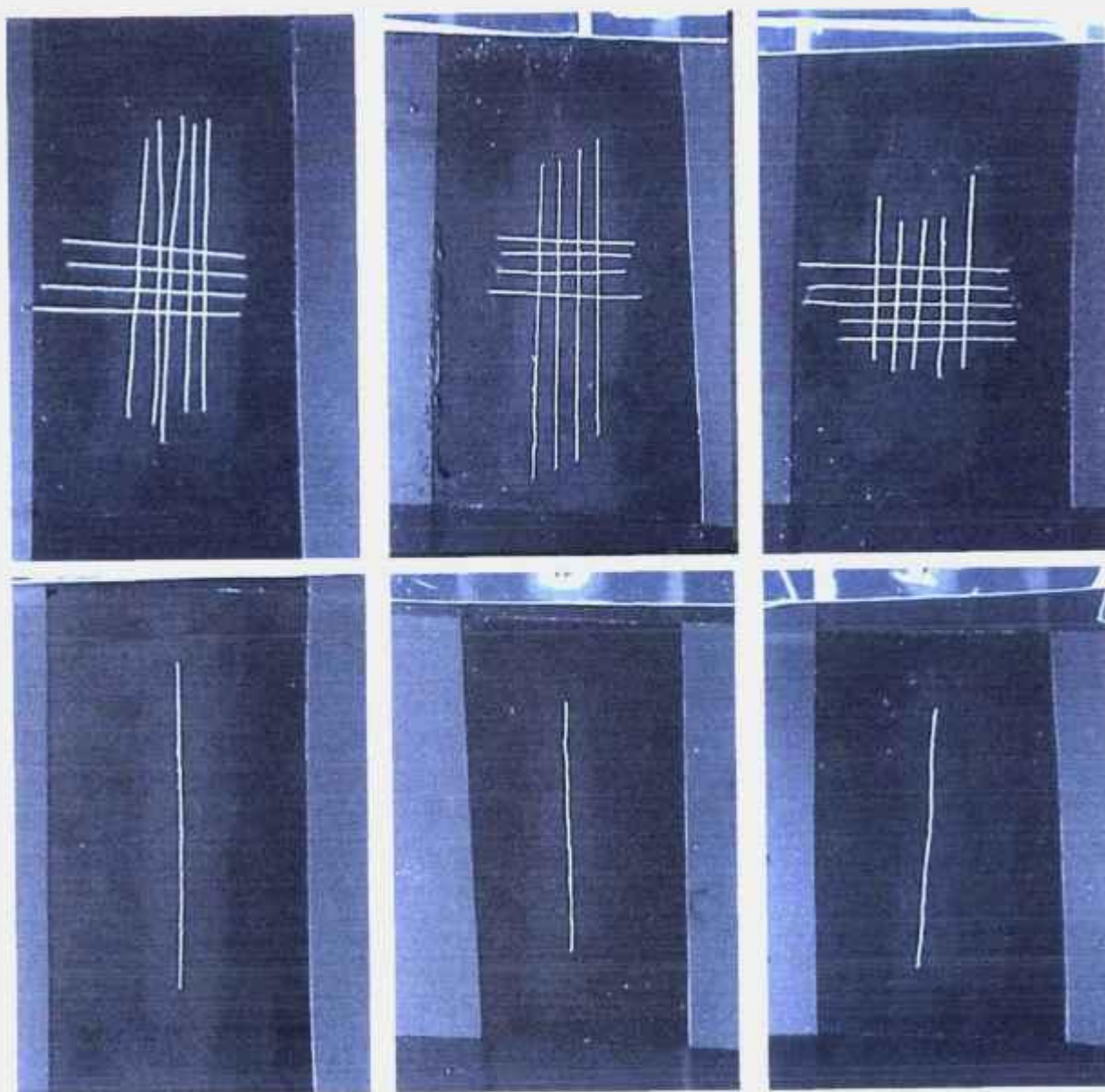
Figura 8.10 – Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e em seguida, pintadas.



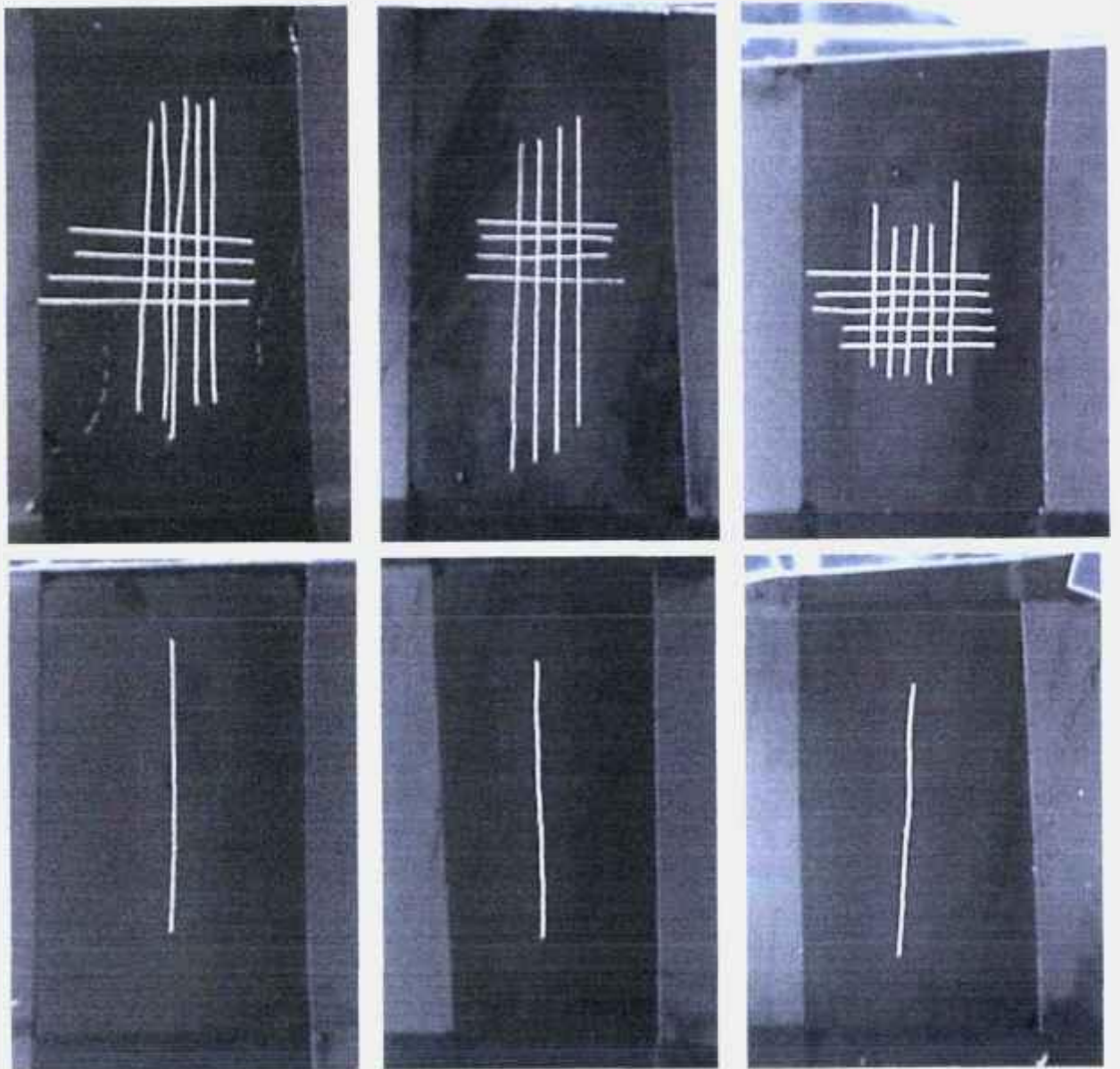
**Figura 8.11 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e em seguida, pintadas.**



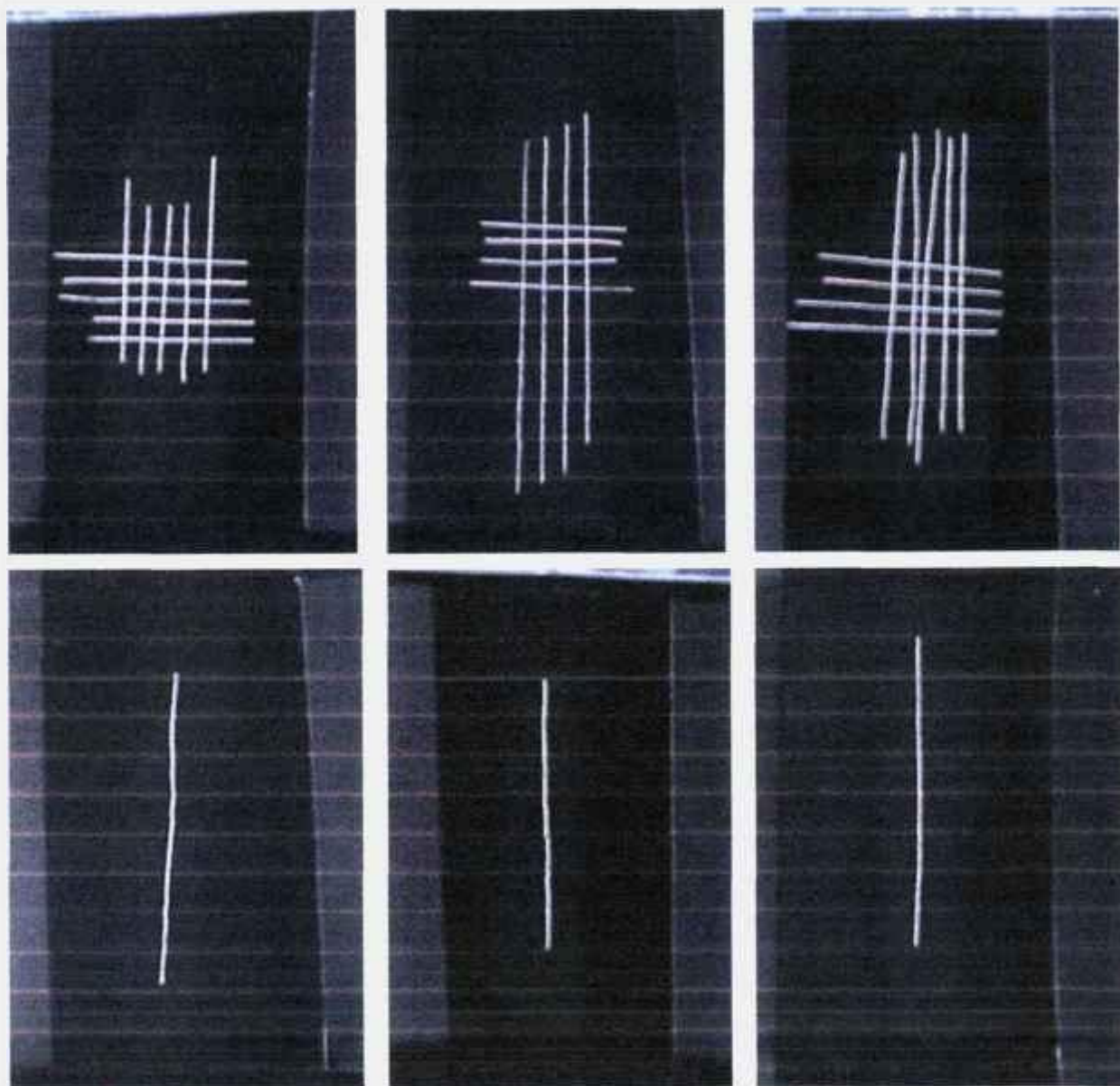
**Figura 8.12 –** Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento D e em seguida, pintadas.



**Figura 8.13 – Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e em seguida, pintadas.**



**Figura 8.14 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e em seguida, pintadas.**



**Figura 8.15 – Corpos-de-prova após 2000 horas de ensaio de câmara úmida. Amostras com superfícies preparadas pelo tratamento F e em seguida, pintadas.**

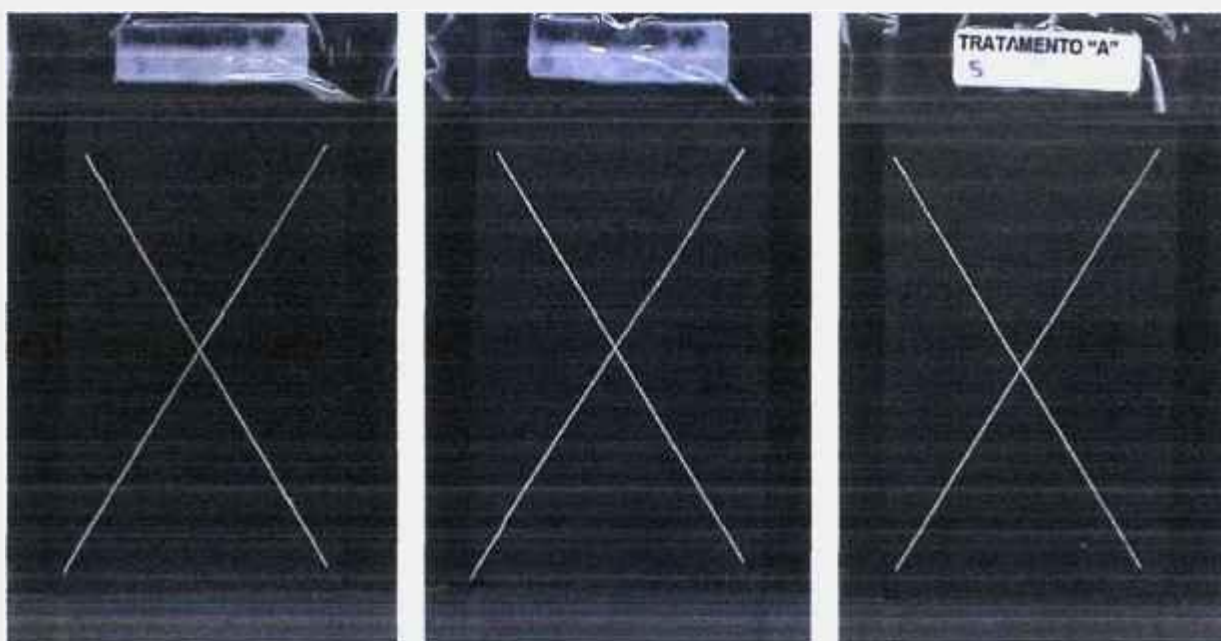
### 8.3 Névoa Salina

Ensaio de névoa salina para os cinco tipos de corpos-de-prova foi realizado em tempo de até 1000 horas com solução de cloreto de sódio a 50 g/L e temperatura de 35°C. Riscos esclerométricos (que atingem o substrato) em forma de X foram feitos no revestimento para exposição do substrato e após o ensaio foi feita avaliação da aderência da camada de tinta. A aderência foi investigada em tempos correspondentes a 500, 750 e 1000 horas de ensaio. As Figuras 8.16 a 8.30 exibem o registro fotográfico dos corpos-de-prova após o ensaio de aderência em tempos crescentes para os painéis recobertos com tinta a pó, para os cinco tipos de corpos-de-prova estudados. Para comparar os resultados foram atribuídas notas de 1 a 5, sendo a nota 1 atribuída a corpos-de-prova sem perda de aderência, e a nota 5 atribuída ao pior resultado (painel 3, tratamento B após 1000 horas de ensaio). A Tabela 8.3 exhibe a classificação dos corpos-de-prova após o ensaio de névoa salina.

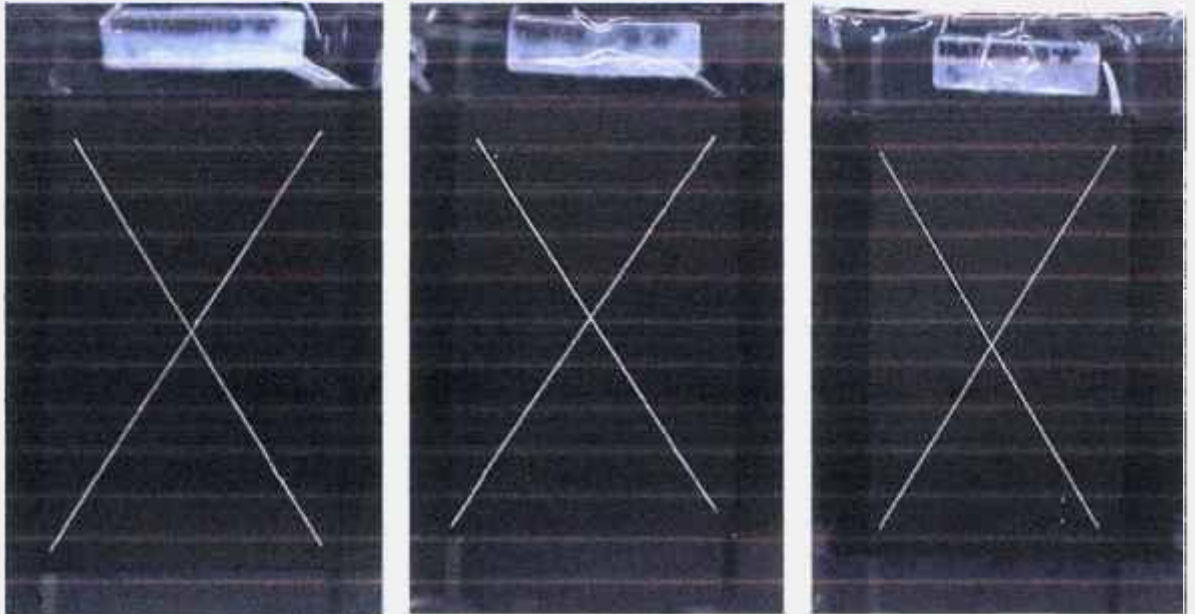
Observa-se que os corpos-de-prova submetidos a tratamento em SAM ou a cromatização (tratamentos: A, C e F) apresentaram resultados superiores àquels submetidos apenas por etapas de limpeza ou de limpeza e remoção de intermetálicos, tratamentos B e D, respectivamente. Com os resultados obtidos pode-se classificar os tratamentos testados em termos de resistência à corrosão indicada pelo ensaio de névoa salina (SS) como: A-C>F>D>>>B para 1000 horas de ensaio.

**Tabela 8.3 – Notas atribuídas aos corpos-de-prova após exposição em ensaio de névoa salina após diversos tempos de exposição.**

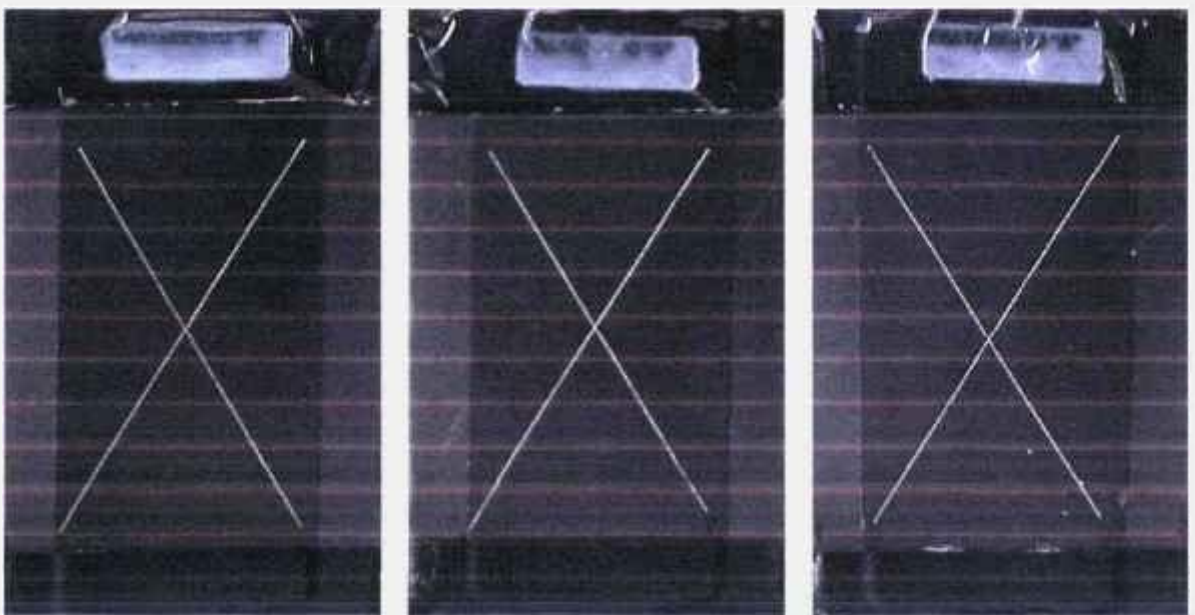
<b>Tratamento</b>	<b>500 horas</b>	<b>750 horas</b>	<b>1000 horas</b>
A	1/1/1	1/1/1	1/1/1
B	2/2/2	3/2/4	4/3/5
C	1/1/1	1/1/1	1/1/1
D	1/1/1	1/1/3	2/2/4
F	1/1/1	1/1/1	1/2/1



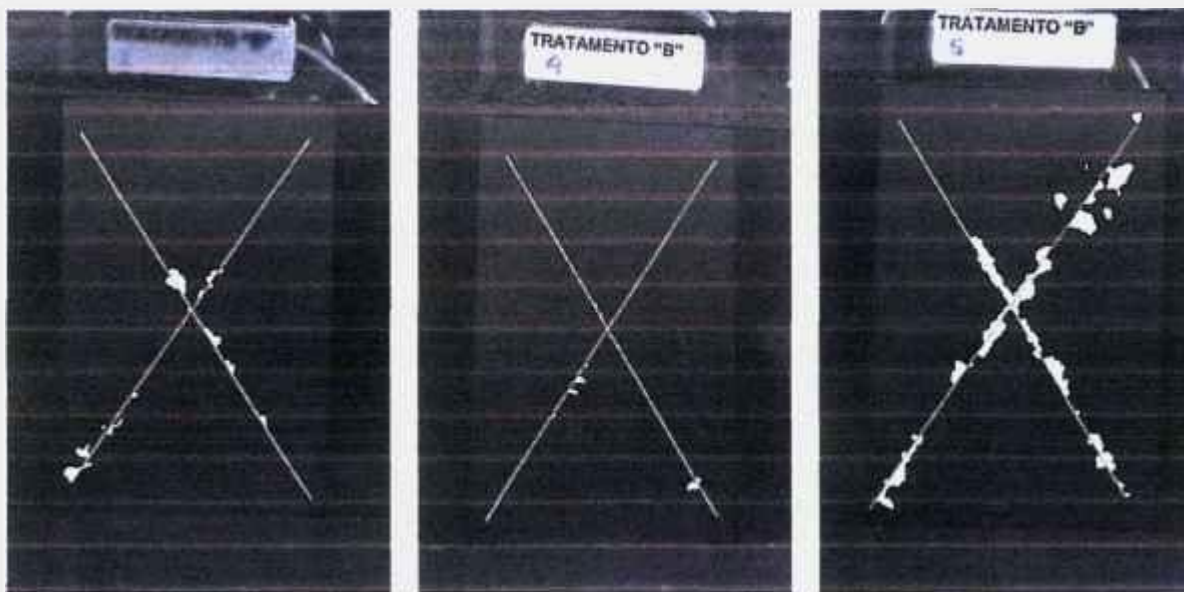
**Figura 8.16 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.**



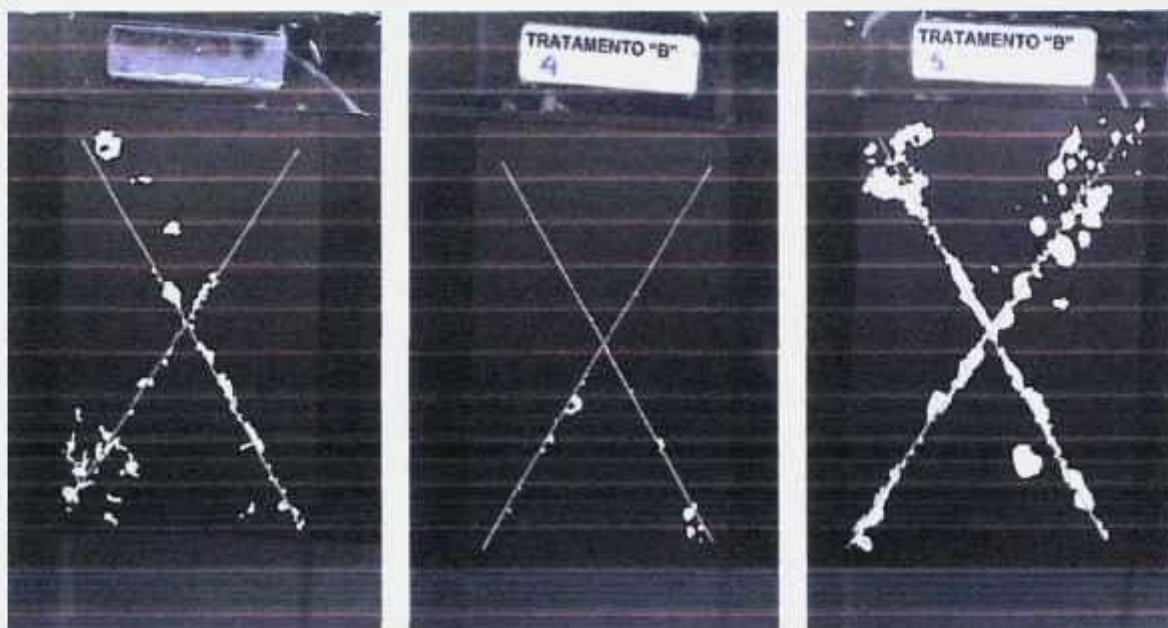
**Figura 8.17 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.



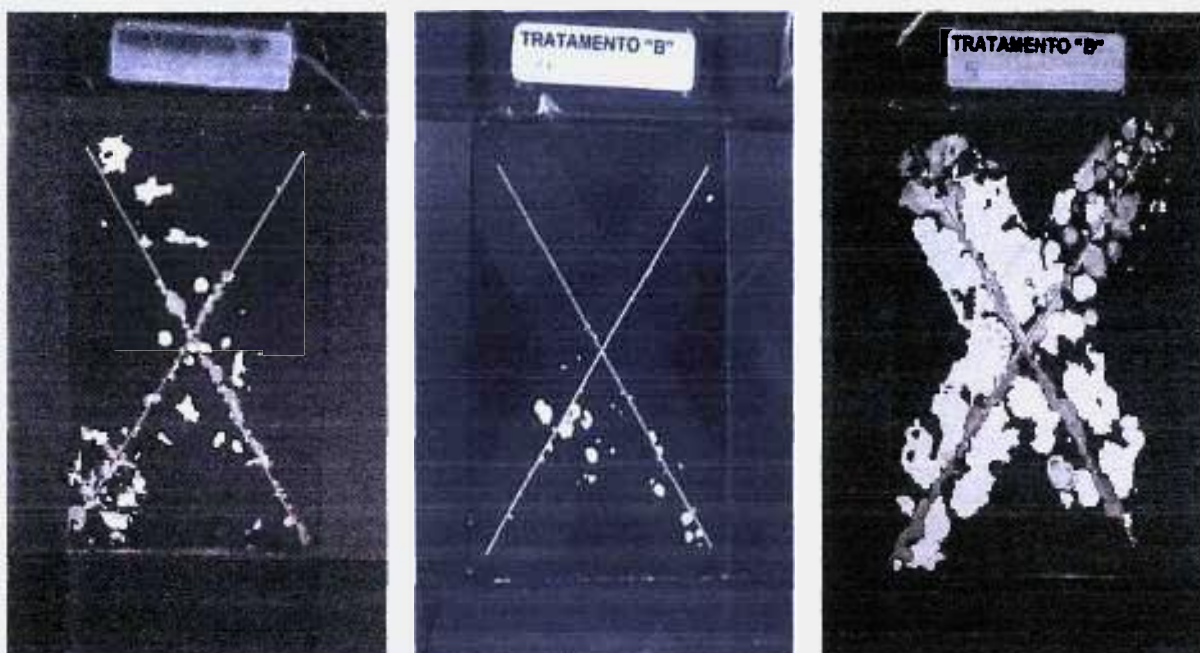
**Figura 8.18 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.



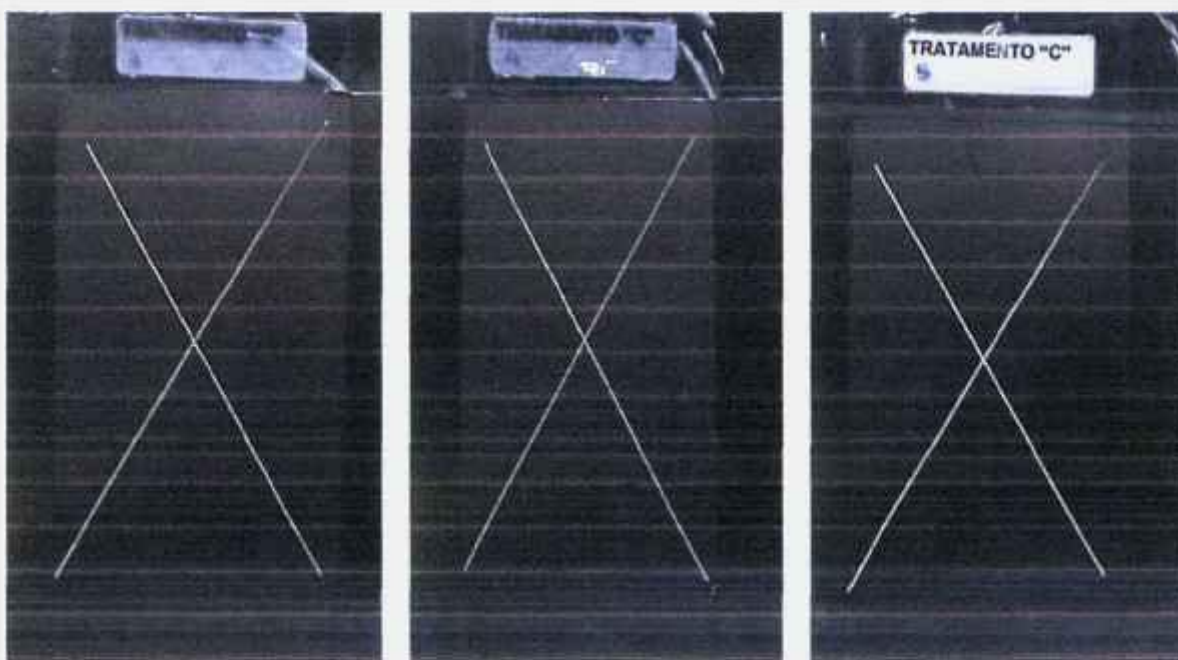
**Figura 8.19 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.**



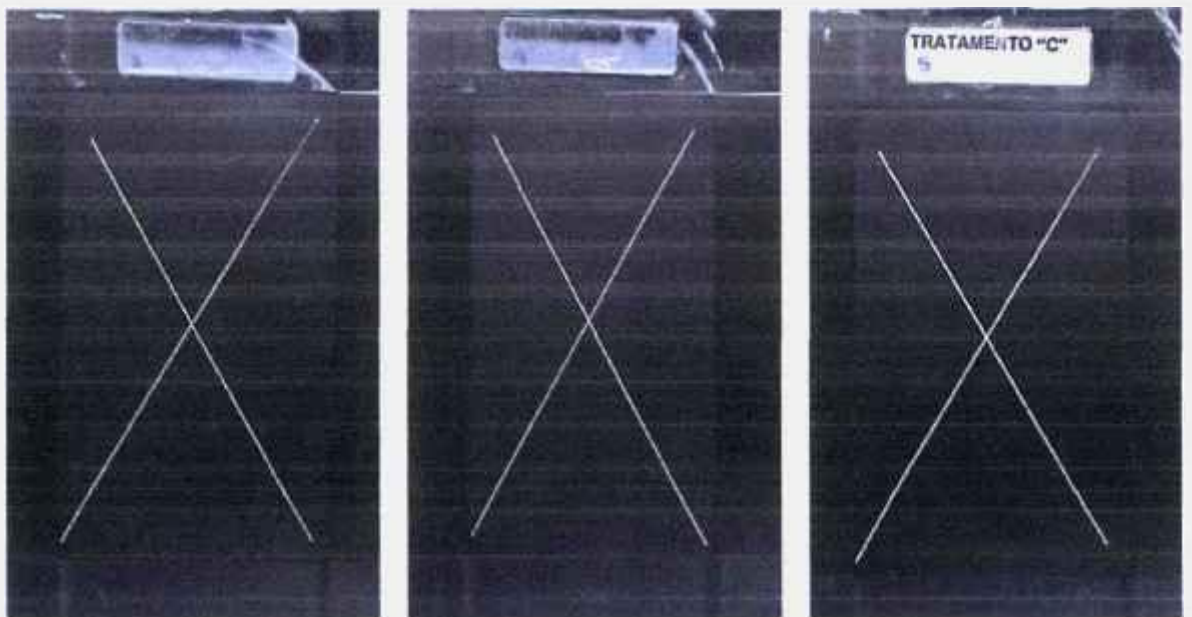
**Figura 8.20 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.**



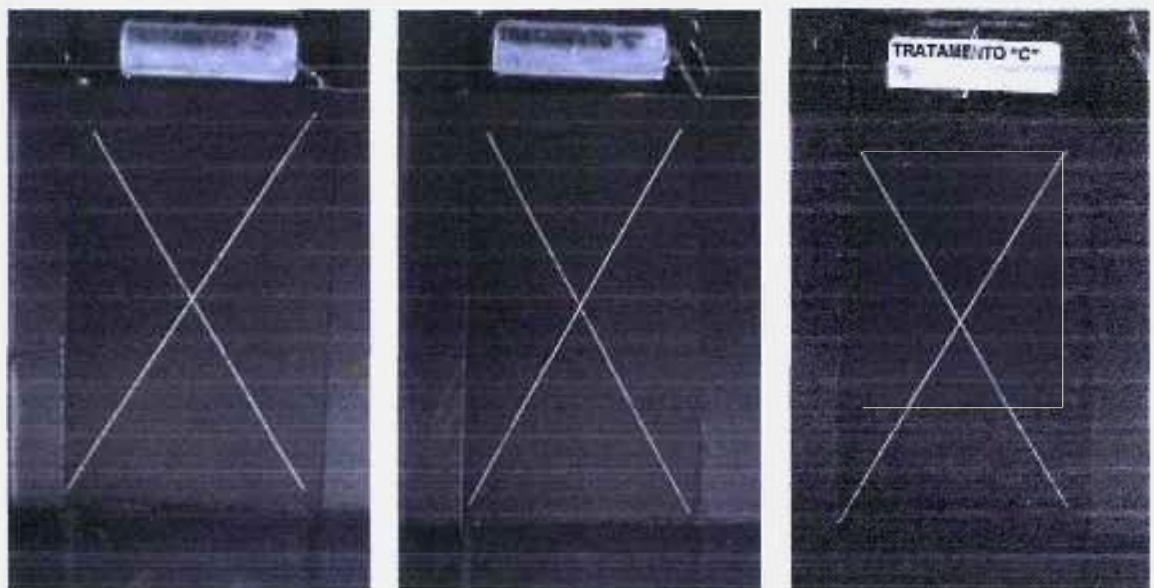
**Figura 8.21 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.**



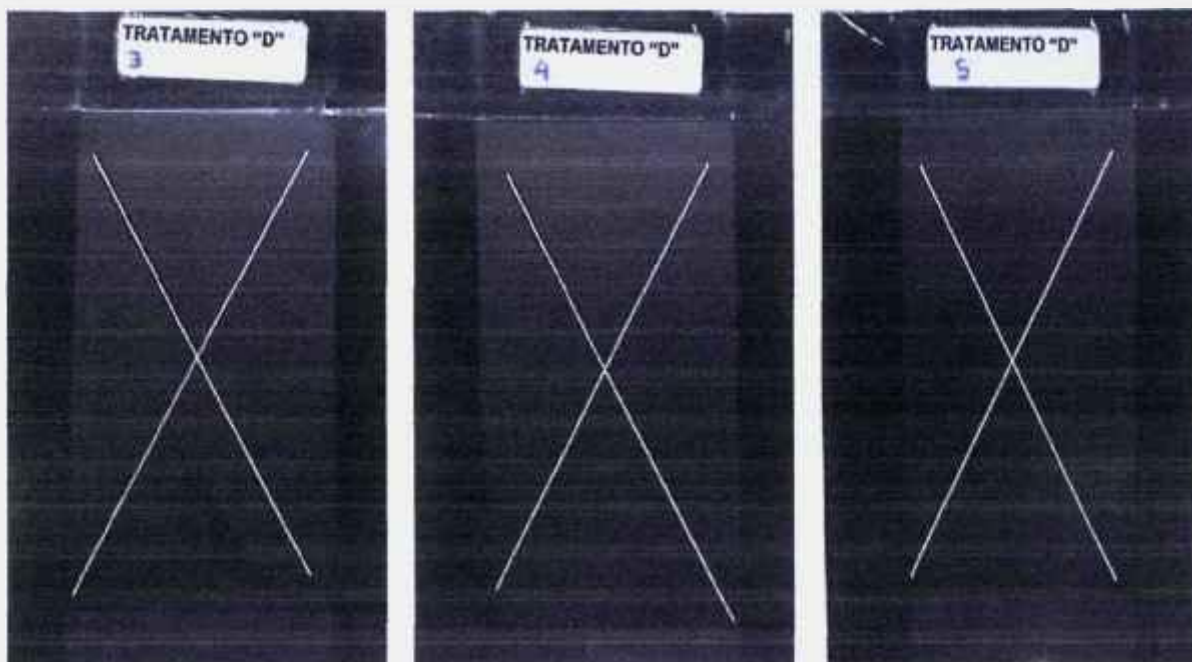
**Figura 8.22 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.**



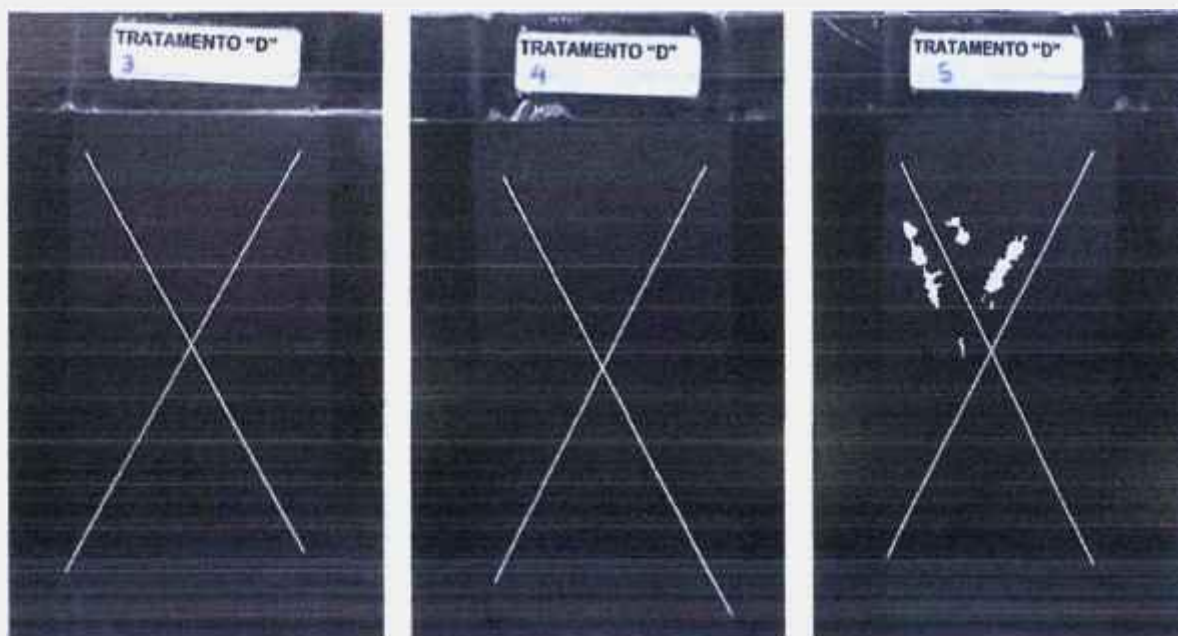
**Figura 8.23 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.



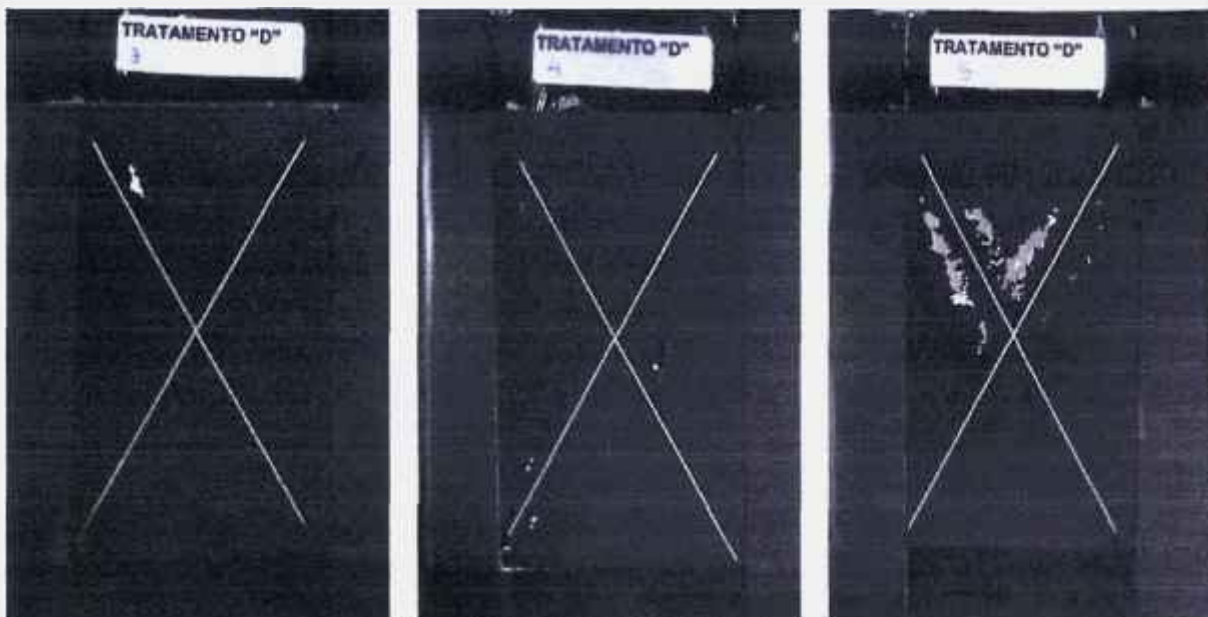
**Figura 8.24 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.



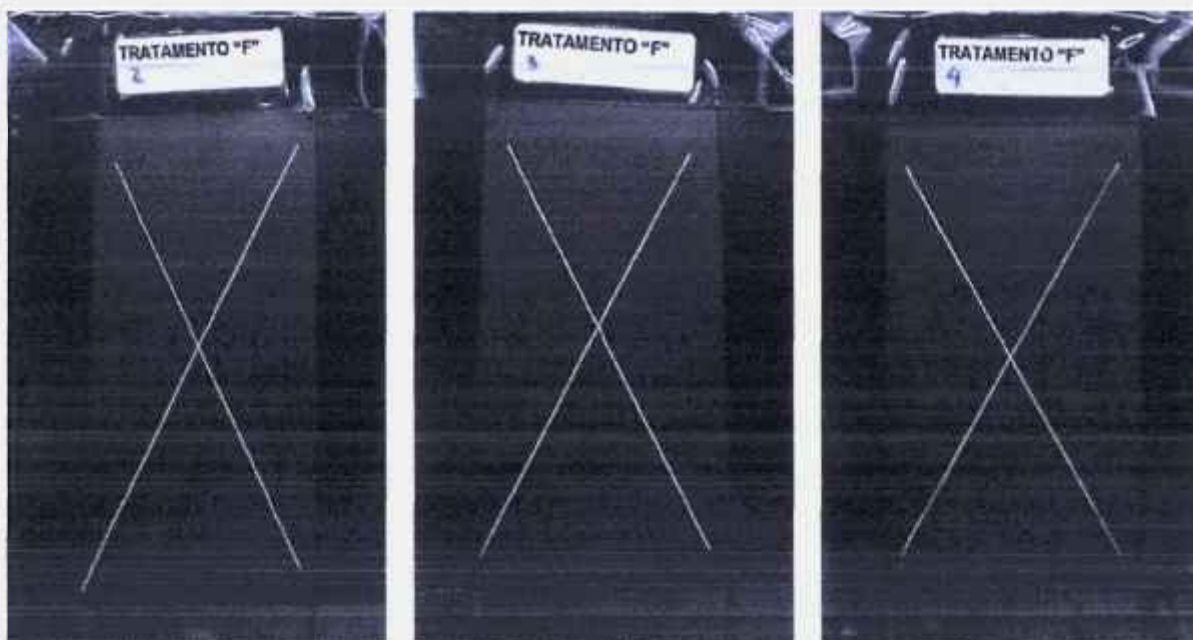
**Figura 8.25 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.



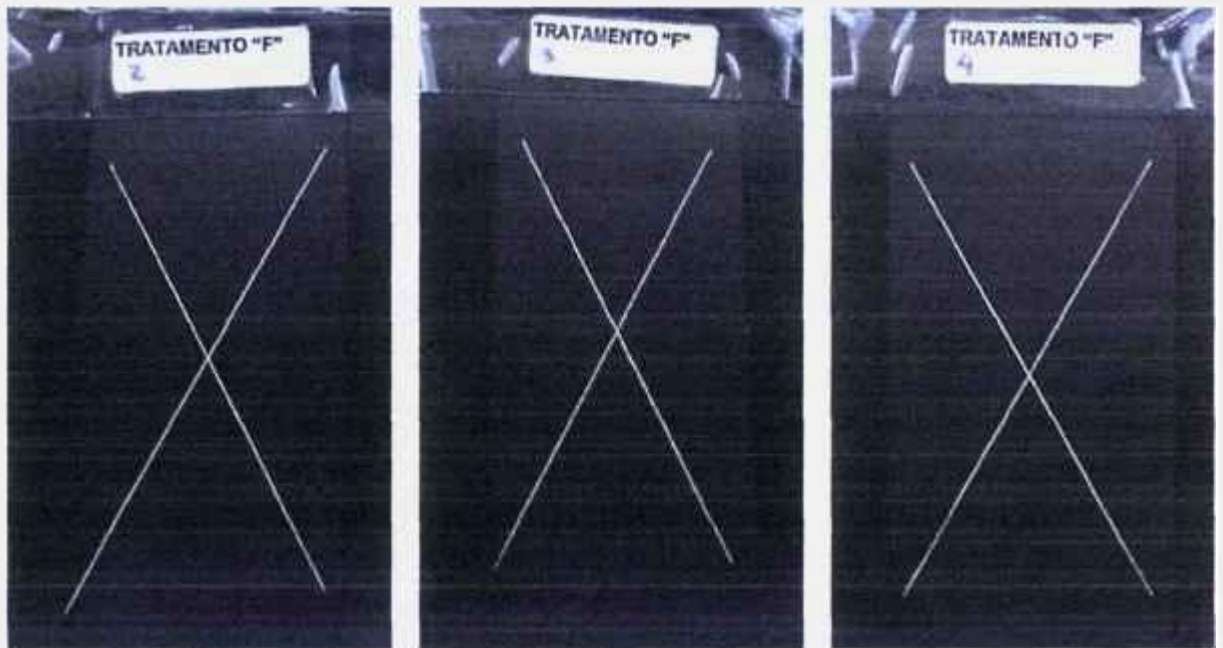
**Figura 8.26 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.



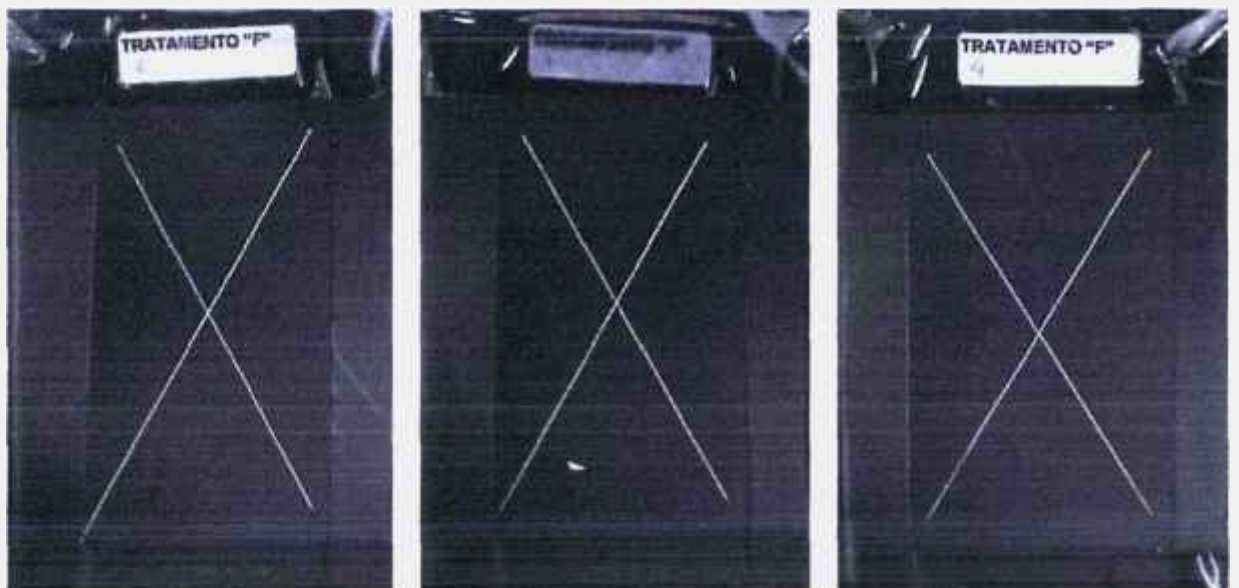
**Figura 8.27 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.



**Figura 8.28 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 500 horas.



**Figura 8.29 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 750 horas.



**Figura 8.30 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados, e então submetidos a ensaio de névoa salina por 1000 horas.

#### 8.4 Névoa Salina com cloreto de cobre acidulado com Ácido Acético (CASS)

Ensaio de névoa salina com solução de cloreto de sódio a 50 g/L adicionada com cloreto de cobre acidulado a pH 3 com ácido acético (CASS) e a temperatura de 45 °C foi realizado para os cinco tipos de corpos-de-prova com duração de até 240 horas. Riscos esclerométricos em forma de X foram feitos na camada de tinta para exposição do substrato e avaliação da aderência da tinta após o ensaio de névoa salina. A aderência foi avaliada para tempos de ensaio de 72, 150 e 240 horas. As Figuras 8.31 a 8.45 exibem o registro fotográfico dos corpos-de-prova após o ensaio de aderência.

Para comparar os resultados foram atribuídas notas de 1 a 5, sendo a nota 1 atribuída a corpos-de-prova sem perda de aderência e a nota 5 atribuída para o pior resultado (painéis 1, 2, 3, tratamento D após 240 horas de ensaio). A Tabela 8.4 exhibe a classificação dos corpos-de-prova após o ensaio de névoa salina (CASS).

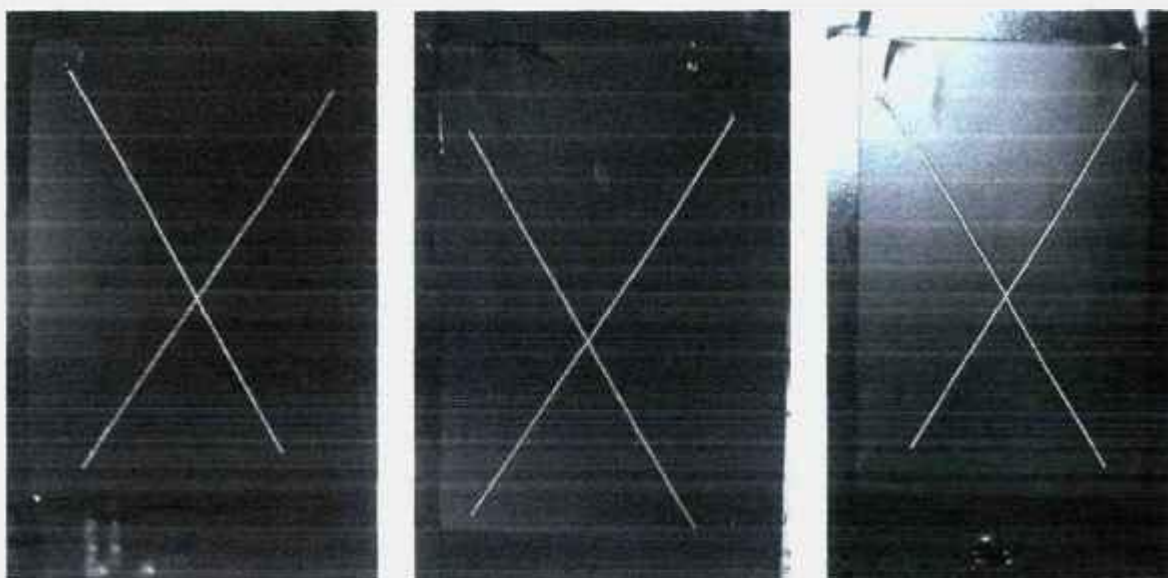
Segundo os resultados obtidos, a classificação dos tratamentos testados, em termos de resistência a corrosão, para o ensaio de névoa salina (CASS) foi a seguinte:  $A > F \geq C > B >>> D$  para até 240 horas de ensaio.

Com exceção da condição B e D, as demais apresentaram uma melhor diferenciação com o aumento da agressividade do ensaio acelerado de corrosão. Para ensaio de câmara úmida e névoa salina (SS) os tratamentos A, C e F apresentaram desempenhos similares, enquanto pelo ensaio CASS estes tratamentos apresentaram ligeira diferenciação, sendo A superior a F e C (com F apresentando-se ligeiramente superior a C). Embora não tenham sido observadas grandes diferenças entre os tratamentos B e D, quando expostos ao ensaio de câmara úmida, os dois tratamentos apresentaram comportamentos diferenciados quando expostos a ensaios mais agressivos (SS e CASS).

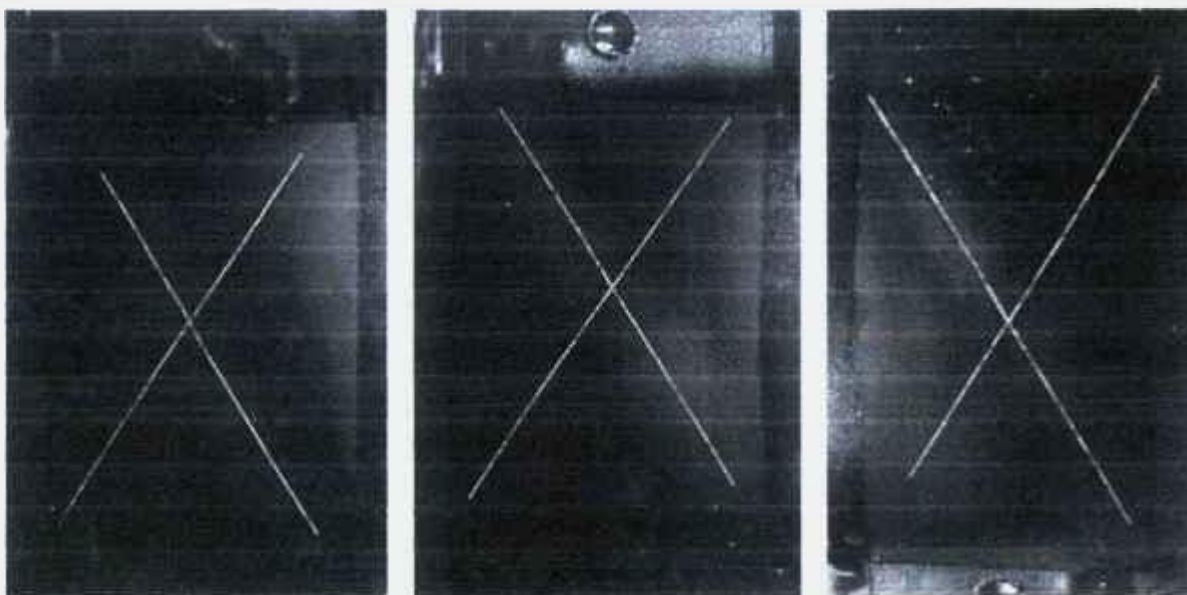
Sugere-se que a classificação diferente pelos dois ensaios, névoa salina (SS) e névoa salina (CASS) para os corpos-de-prova submetidos aos tratamentos B e D deve-se aos precipitados de segunda fase ricos em ferro nas amostras submetidas ao tratamento D e à presença de íons de cobre na solução do ensaio de névoa salina (CASS). Os precipitados ricos em ferro nas amostras apenas desengraxadas em solução comercial, podem ter promovido a deposição de cobre na região da incisão, conforme observado na região do risco, levando à formação de pares galvânicos naquela região e, conseqüentemente, à diminuição da resistência à corrosão destes corpos-de-prova.

**Tabela 8.4 – Notas atribuídas aos corpos-de-prova após exposição em ensaio de névoa salina (CASS) após diversos tempos de exposição.**

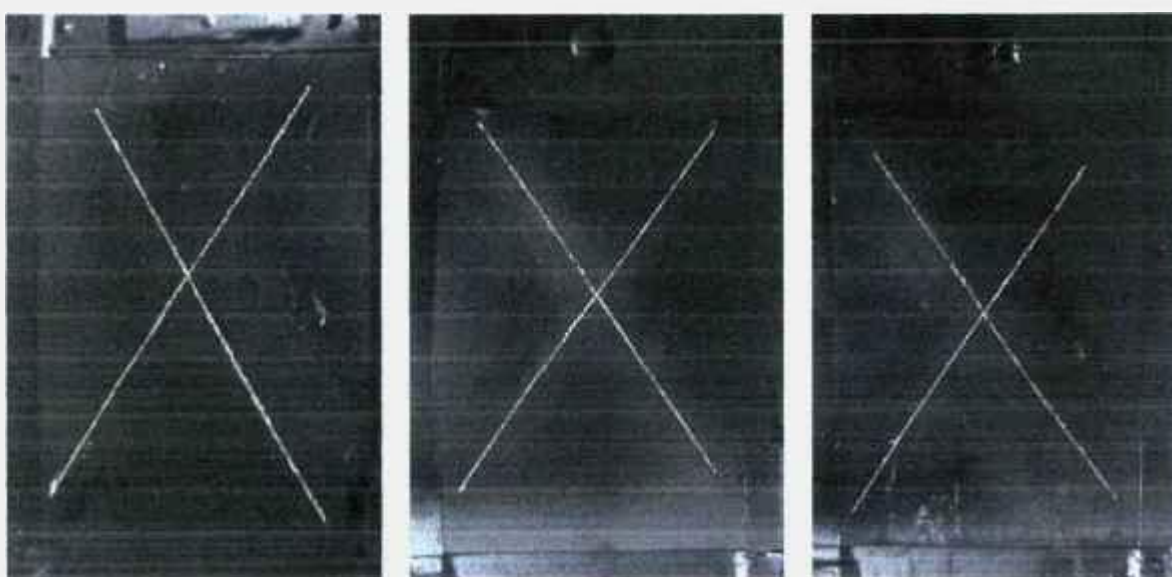
Tratamento	72 horas	150 horas	240 horas
A	1/1/1	1/1/2	1/1/2
B	1/1/2	2/2/2	2/3/3
C	1/1/1	2/1/1	3/2/2
D	1/1/1	4/4/4	5/5/5
F	1/1/1	2/1/2	2/2/2



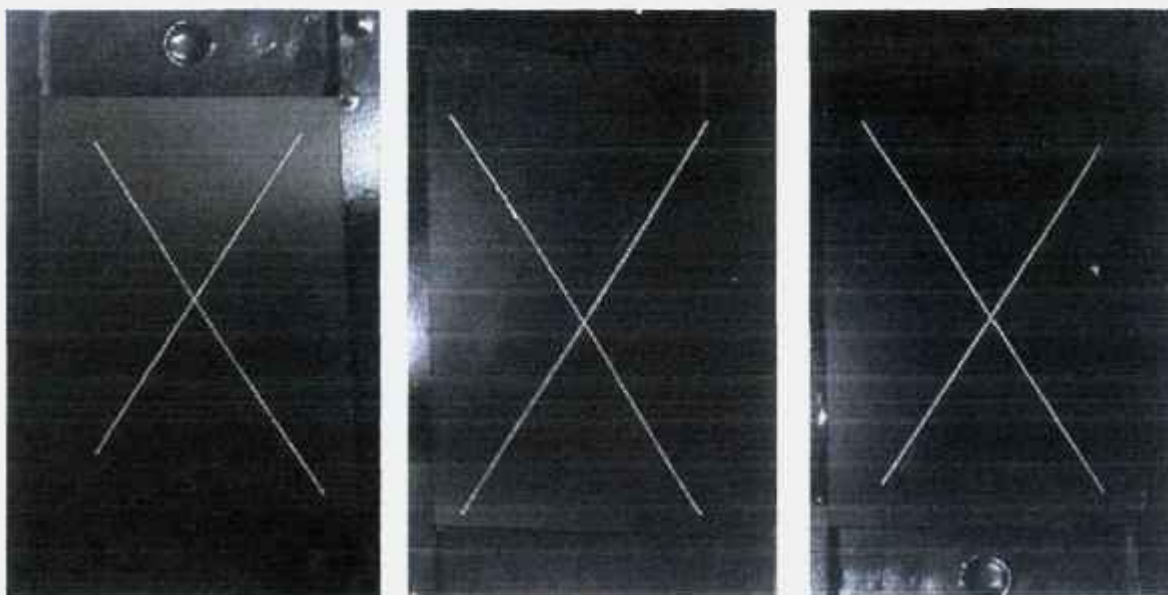
**Figura 8.31 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



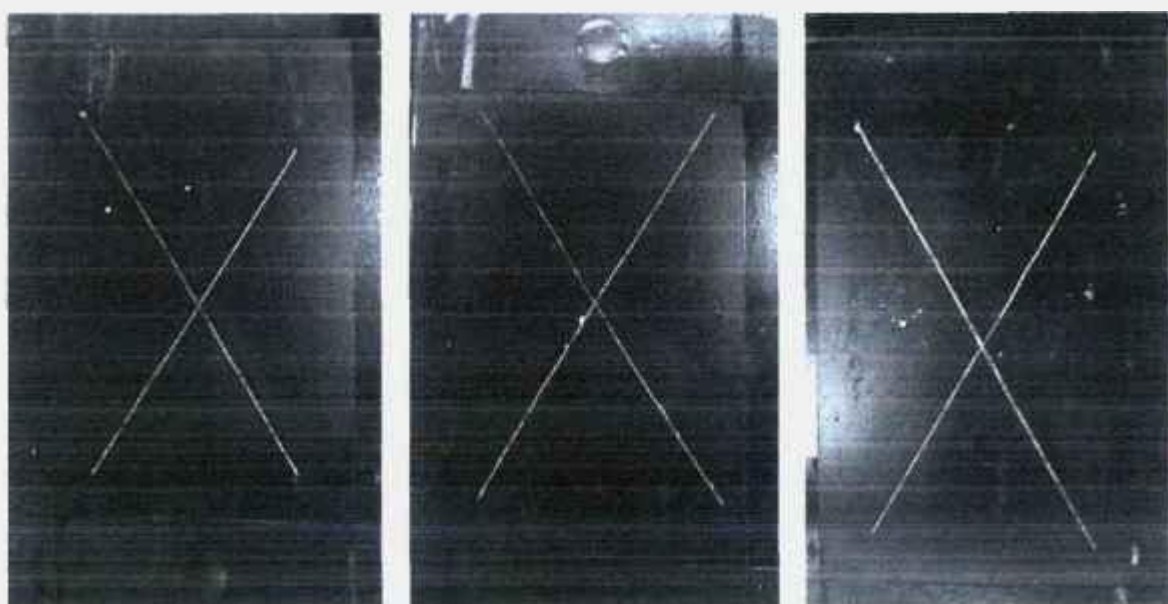
**Figura 8.32 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e finalmente submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



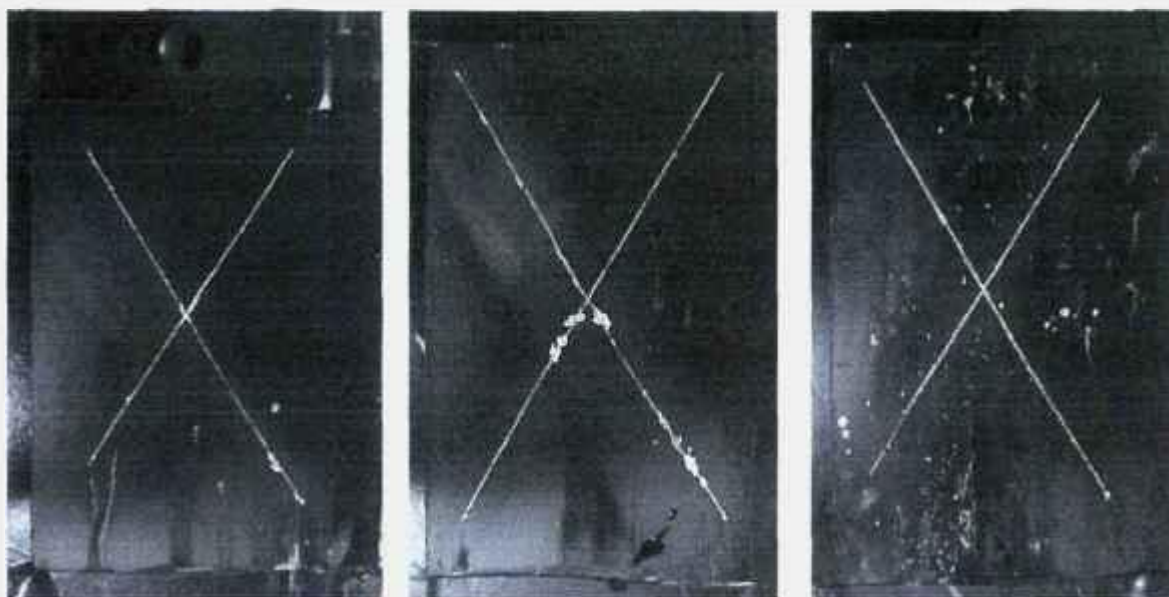
**Figura 8.33 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento A, em seguida pintados, e finalmente submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



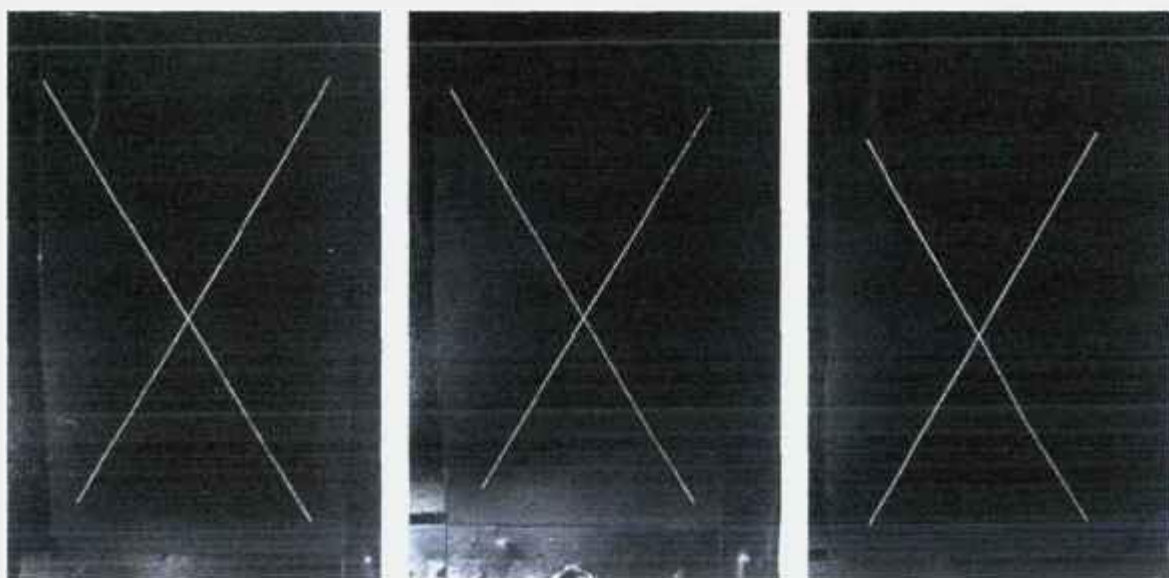
**Figura 8.34 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



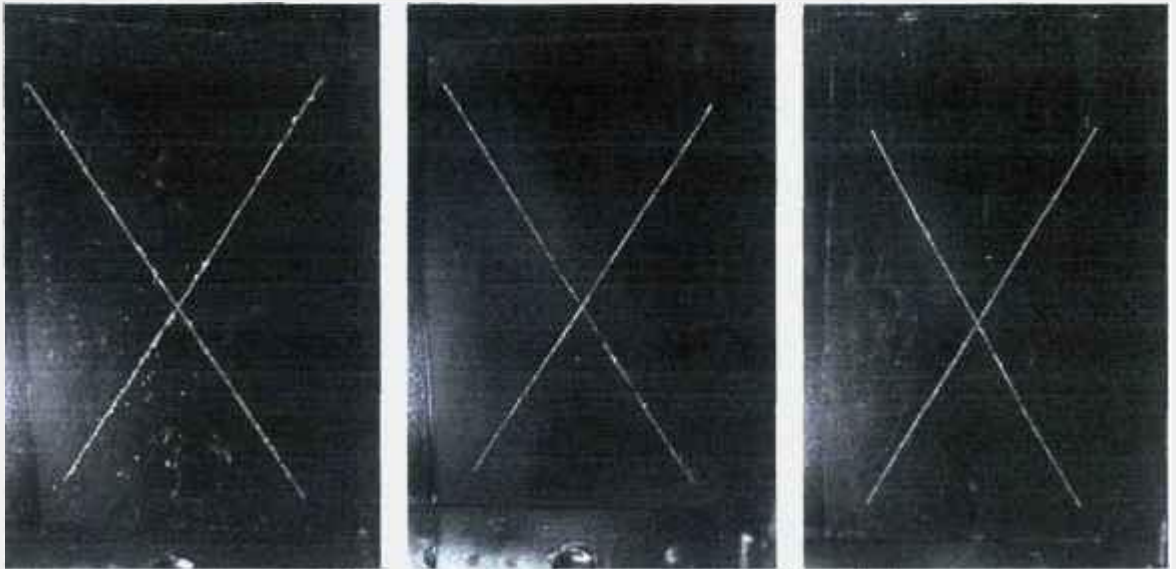
**Figura 8.35 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



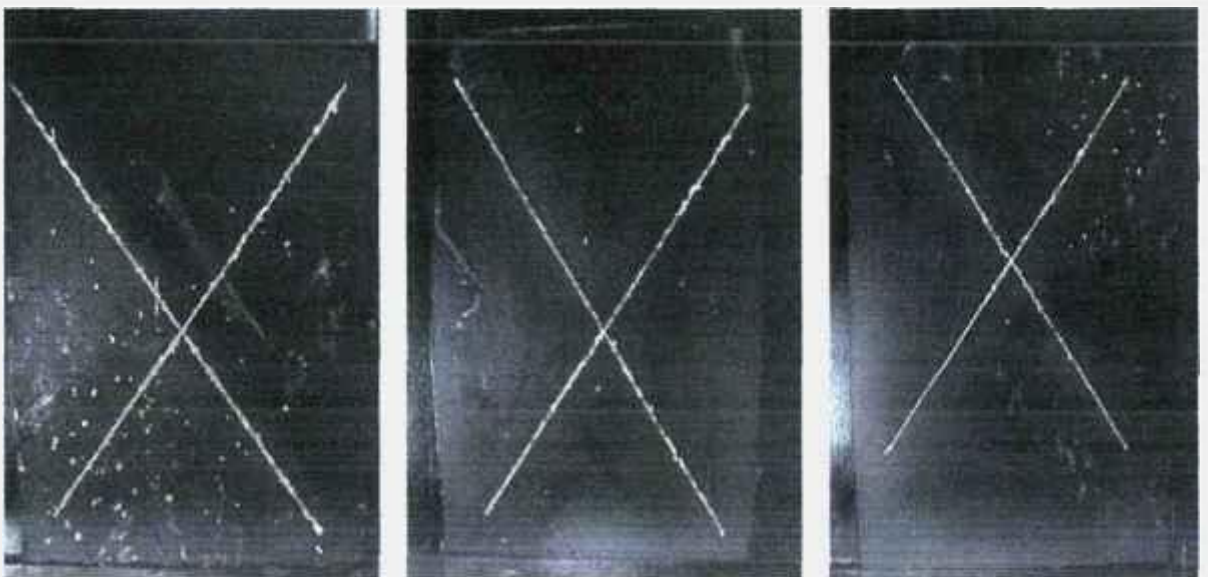
**Figura 8.36 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento B, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



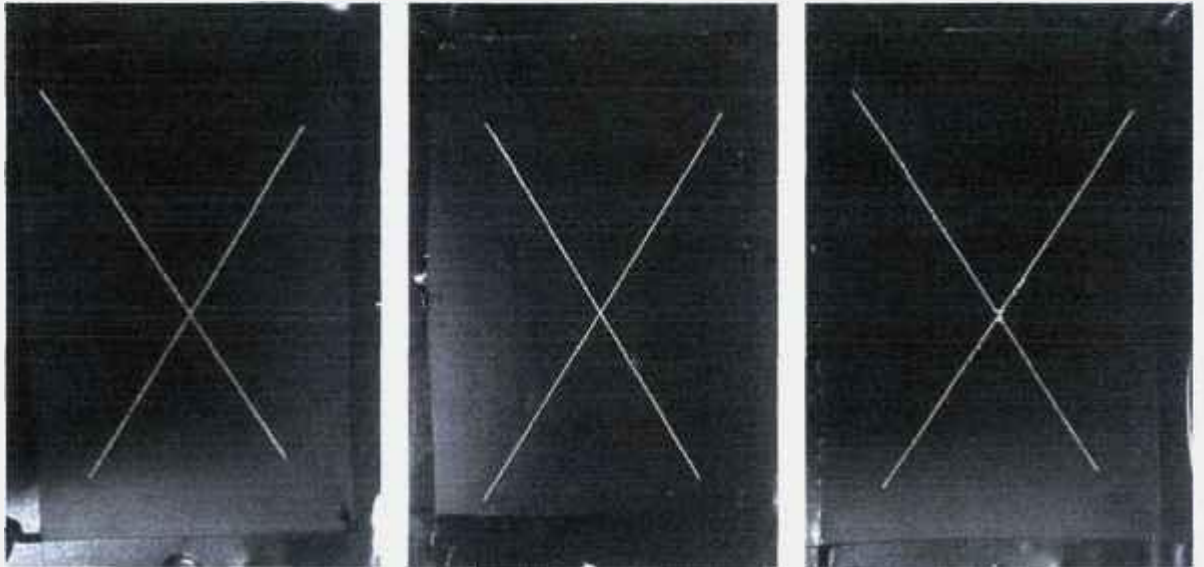
**Figura 8.37 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



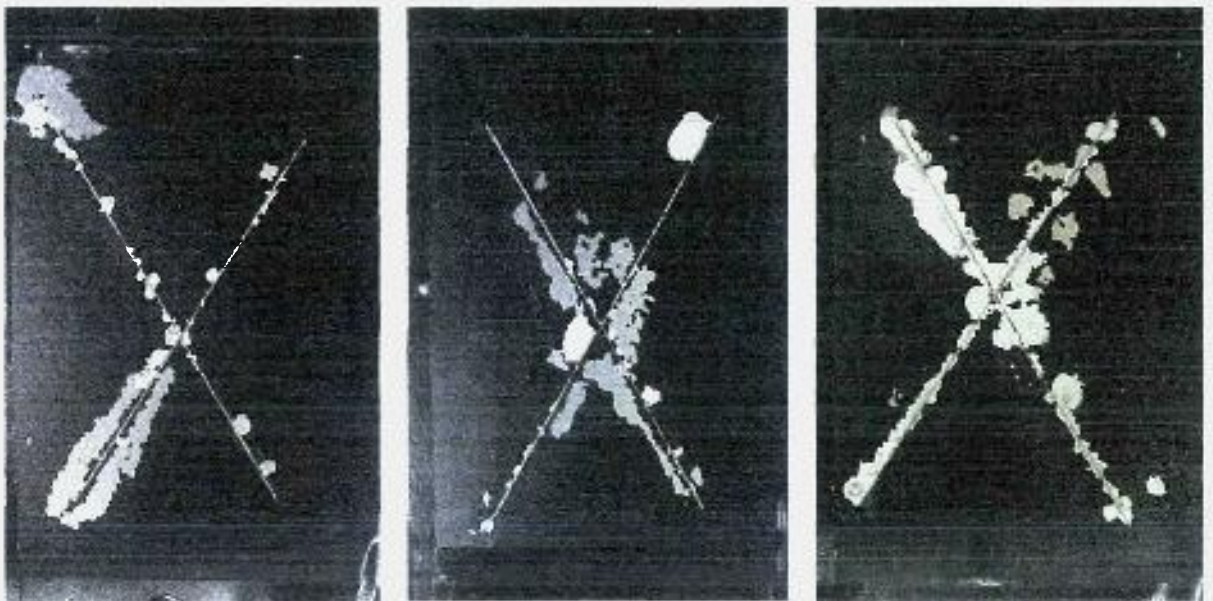
**Figura 8.38 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



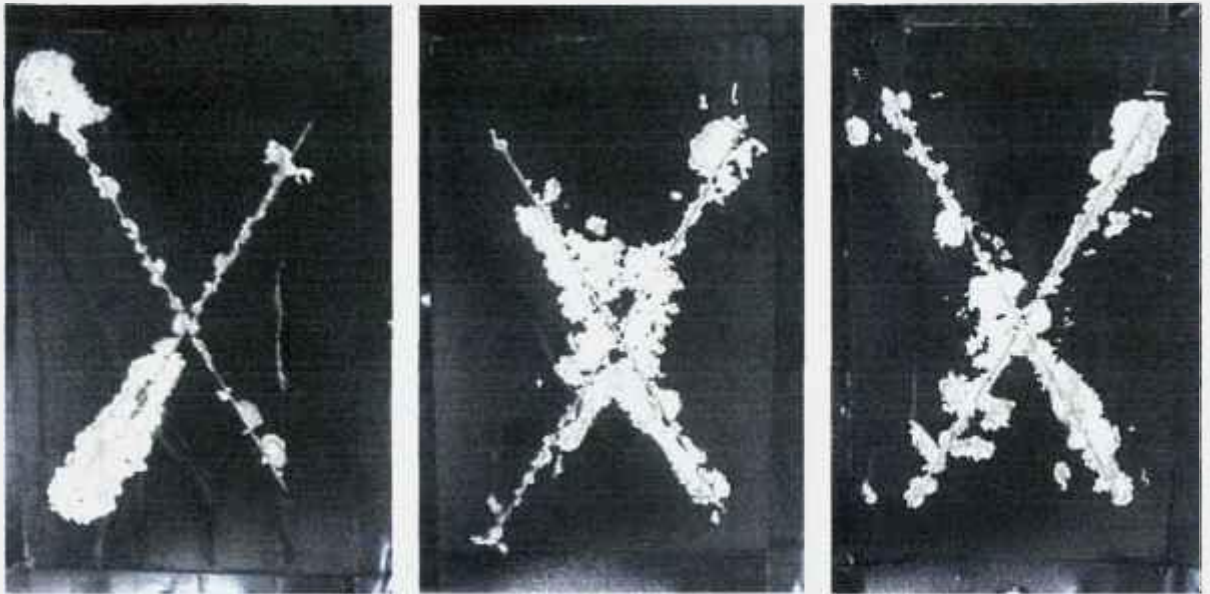
**Figura 8.39 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento C, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



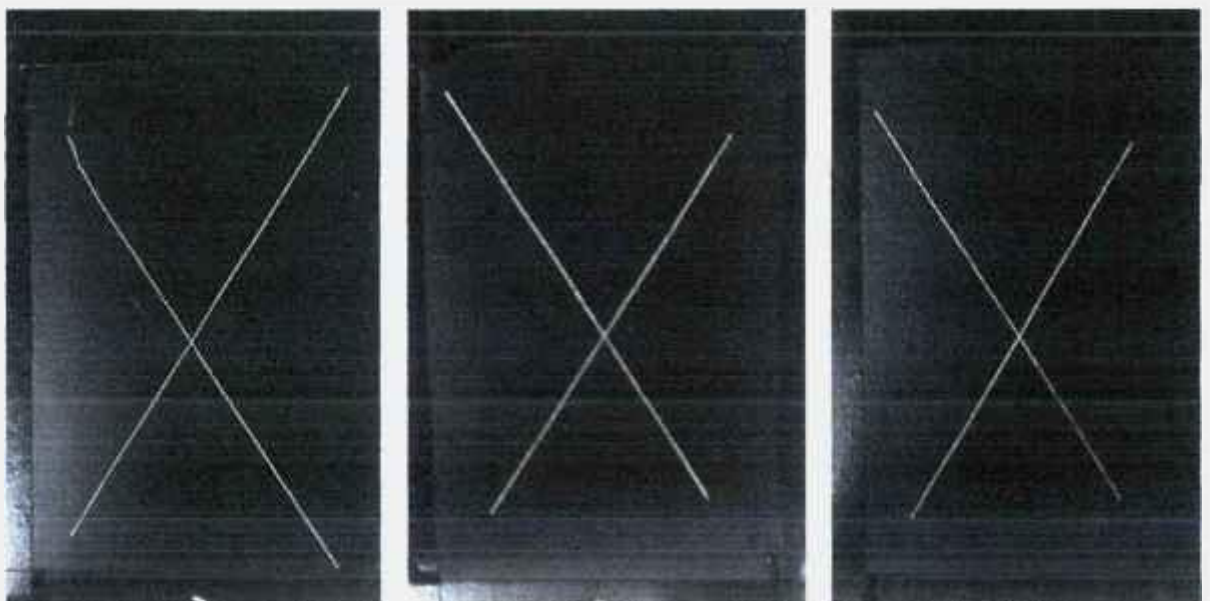
**Figura 8.40 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



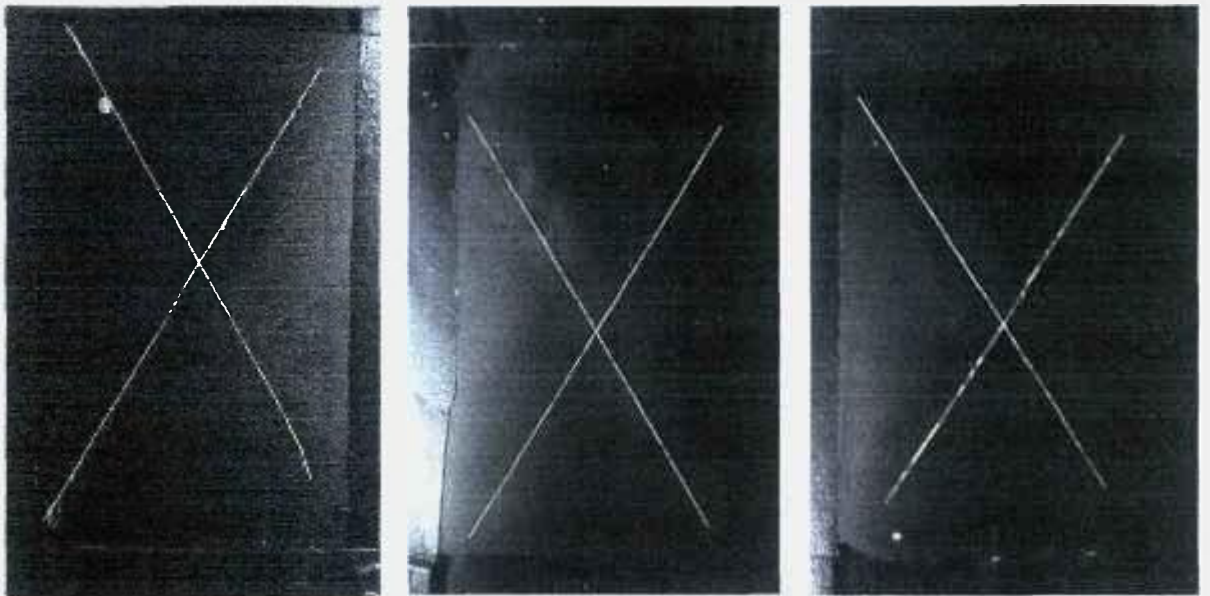
**Figura 8.41 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



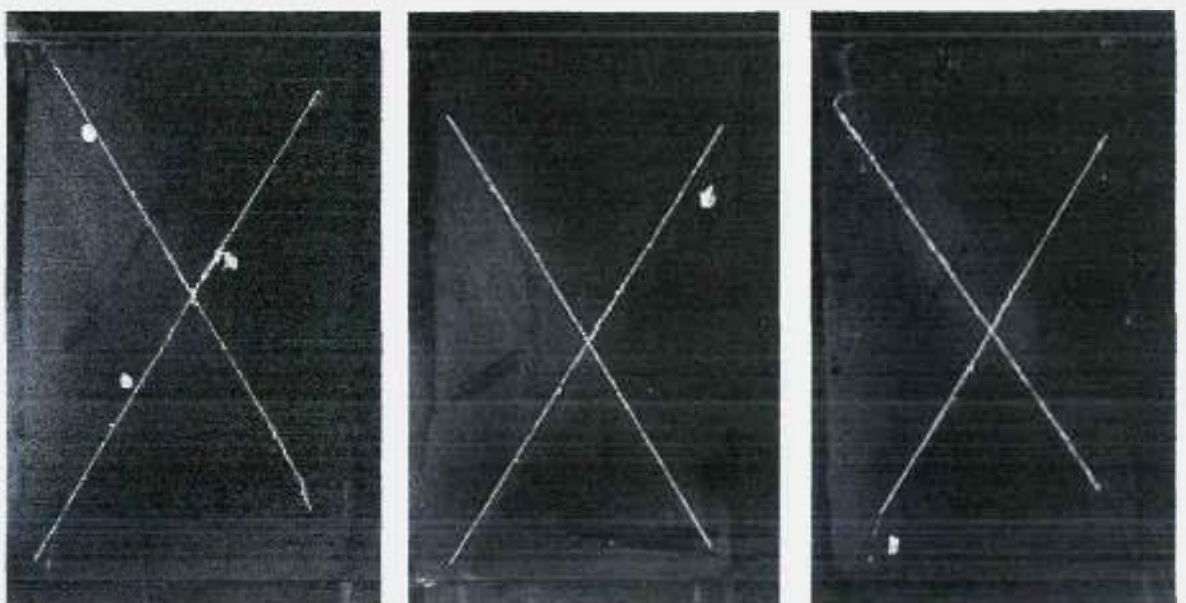
**Figura 8.42 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento D, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



**Figura 8.43 –** Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 72 horas de ensaio de névoa salina (CASS).



**Figura 8.44 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 150 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**



**Figura 8.45 – Corpos-de-prova preparados pelo tratamento F, em seguida pintados e, finalmente, submetidos a 240 horas de ensaio de névoa salina (CASS).**

## Considerações Gerais

Devido à baixa agressividade do ensaio de câmara úmida, não foi possível diferenciar os tratamentos testados de forma adequada. Entretanto, foi possível dividir os tratamentos em dois grupos, sendo um grupo com ótimos resultados (tratamentos A, D e F), e outro grupo com performance ligeiramente inferior ao primeiro (tratamentos B e C).

Observou-se que com o aumento da agressividade do ensaio, além de diminuir o tempo de exposição dos painéis para início da corrosão, foi possível diferenciar melhor a resistência à corrosão promovida pelos diversos tratamentos. Para facilitar a comparação dos resultados foi calculado o índice NPR dos resultados obtidos (Tabela 8.5). O índice NPR é um artifício matemático utilizado como ferramenta do sistema da qualidade para definir a classificação de criticidade. O NPR é calculado a partir da multiplicação de três dos resultados de classificação obtidos, sendo que quanto menor a NPR, melhor o resultado associado. Por exemplo, um tratamento que apresentou notas 1/1/1 terá NPR (1x1x1) igual a 1, e outro que tenha produzido notas 5/5/5, resultará em NPR (5x5x5) será 125. Convém citar, que a classificação foi realizada com base nos corpos-de-prova, os quais apresentaram maior detalhamento para análise visual se comparados com as macrografias.

**Tabela 8.5 – Classificação dos diversos tratamentos segundo NPR para 3 diferentes ensaios acelerados de resistência à corrosão.**

Tratamento	Câmara Úmida			Névoa salina (SS)			Névoa salina (CASS)		
	500 h	1000 h	2000 h	500 h	750 h	1000 h	72 h	150 h	240 h
<b>A</b>	1	1	1	1	1	1	1	2	2
<b>B</b>	1	6	15	6	24	60	2	8	18
<b>C</b>	1	2	2	1	1	1	1	2	12
<b>D</b>	1	1	1	1	3	16	1	64	125
<b>F</b>	1	1	1	1	1	2	1	4	8

Observa-se que para todos os ensaios, os painéis tratados pelo processo tradicional de cromatização apresentaram resultados similares ao tratamento C (Desengraxe + SAM). Esses resultados indicam que o processo de cromatização poderá ser substituído pelo processo SAM, como preparação da superfície da liga de Al para aplicação de revestimento orgânico (tinta), com os benefícios relacionados ao menor impacto ambiental. Entretanto, a introdução de um estágio de ataque ácido intermediário (tratamento A) resultará nas vantagens já descritas, além da maior resistência à corrosão comparada com o processo tradicional de cromatização. Estes resultados demonstram a grande potencialidade de substituição do processo de cromatização pelo uso de tratamento em soluções contendo SAM para superfícies adequadamente preparadas.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização da liga AA5052H32 por microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva permitiu a identificação de dois tipos de precipitados de segunda fase, um com forma compacta (composto de alumínio, magnésio, cromo, ferro e silício) e outro menos compacto e levemente poroso (composto de alumínio, magnésio e ferro). Foi identificada grande quantidade de precipitados menos compactos por toda a superfície e quando observado o substrato sem polimento, notou-se que estes seguem as marcas de ranhuras e fissuras presentes na chapa estudada. Os precipitados compactos (aqueles com cromo e silício em sua composição) encontram-se em menores quantidades e estão localizados preferencialmente próximos a regiões com grande quantidade de precipitados ricos em alumínio, magnésio e ferro.

Foi observado que a liga de alumínio estudada é extremamente sensível ao tratamento da superfície prévio à adsorção de moléculas auto-organizáveis ou a cromatização. O ataque em solução de ácido nítrico e fluorídrico da liga de alumínio AA5052H32 proporciona ataque superficial e também remoção parcial dos precipitados de segunda fase. Convém citar que a diferença na remoção de precipitados e ataque superficial das amostras imersas em solução com ácido nítrico apenas daquelas imersas em solução diluída de ácido nítrico e fluorídrico é significativa, sendo que nesta última solução ocorre a eliminação quase total dos precipitados e o desenvolvimento de cavidades rasas e profundas, distribuídas por toda a superfície. A remoção dos precipitados resulta em potenciais menos nobres em comparação com as amostras como recebidas, indicando que a matriz apresenta comportamento anódico em relação aos precipitados removidos preferencialmente.

A superfície da liga após imersão em solução de alta alcalinidade (por exemplo: solução de hidróxido de sódio 5%) apresentou maior quantidade de precipitados de segunda fase e comportamento eletroquímico diferenciado daquelas imersas em solução ácida. Foi observado que as amostras com maior quantidade de precipitados na superfície apresentaram potencial de circuito aberto mais nobre comparado com o potencial de amostras como recebidas, apoiando a indicação de comportamento catódico dos precipitados presentes em menores proporções na liga, em relação à matriz. Além do comportamento eletroquímico diferenciado, os resultados indicam que a presença de precipitados de segunda fase interferem na adsorção das moléculas auto-organizáveis. Quanto menor a quantidade de precipitados de segunda fase, mais favorecida seria a adsorção destes e, conseqüentemente, ter-se-ia respostas típicas de comportamento mais capacitivo. Além do comportamento mais capacitivo, foi observado que quanto melhor a adsorção, mais lenta a cinética de degradação da camada. Embora ótimos resultados tenham sido obtidos pela imersão dos corpos-de-prova em solução de ácido nítrico e fluorídrico, foi observado que as cavidades formadas neste meio podem reter íons fluoreto, devido à forte afinidade destes com o alumínio e, para longos períodos de exposição em outros meios, a degradação da camada adsorvida é mais rápida. Comportamento similar foi obtido para o processo de cromatização sem ataque prévio em solução ácida, embora melhor resistência à corrosão tenha sido observada também para amostras cromatizadas que passaram por estágio prévio de imersão em solução de ácido nítrico e fluorídrico.

Os resultados descritos referente ao comportamento eletroquímico das amostras de AA5052H32, após diversos tratamentos, apoiaram os resultados obtidos para os corpos-de-prova recobertos com camada de tinta. Foi observado que o ensaio de câmara úmida apresentou agressividade extremamente baixa e, conseqüentemente, apresentou resultados satisfatórios de resistência à corrosão e aderência da tinta para todos os tratamentos testados, não diferenciando entre eles. O ensaio de névoa salina mostrou-se o mais indicado para

diferenciação do efeito do tratamento de superfície. Foi observado que este último ensaio, com solução de cloreto de sódio (5%), foi suficiente para a classificação de corpos-de-prova com e sem tratamento químico prévio ao estágio de pintura. Entretanto, devido à média agressividade do ensaio, não foi possível diferenciar qual tratamento (SAM ou cromatização) resultou em melhor resistência à corrosão.

O ensaio de névoa salina, com solução CASS, produziu diferenças de resistência à corrosão entre o processo de cromatização e o de moléculas auto-organizáveis (SAM). Apesar dos melhores resultados obtidos para os corpos-de-prova tratados com moléculas auto-organizáveis e recobertos com pintura a pó, não foi possível por este ensaio determinar a influência do estágio intermediário de ataque ácido. Os resultados eletroquímicos, por sua vez, demonstram que ocorre aumento significativo da resistência à corrosão quando se utiliza estágio intermediário de ataque em meio de ácido nítrico e fluorídrico antes do tratamento dos corpos-de-prova em solução contendo SAM.

## CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As principais conclusões deste trabalho são:

(a) O processo SAM possui performance equivalente a Cromatização em corpos-de-prova recobertos com pintura pó posteriormente.

(b) O ataque de  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  promove remoção dos precipitados de segunda fase, enquanto a imersão desta liga em solução de  $\text{NaOH}$  5% promoveu maior exposição destes precipitados em relação a matriz.

(c) As amostras preparadas com imersão em solução ácida (níttrico e fluorídrico) proporcionaram melhor desempenho tanto para o processo de cromatização como para o SAM.

(d) O uso de ataque ácido prévio a aplicação de SAM indica a alta afinidade destes compostos com a camada de óxidos homogêneos.

(e) Ensaio eletroquímico apresentou melhor desempenho da cromatização (A vs E / C vs F), entretanto resultados similares entre A (processo de SAM completo) e F (desengraxe seguido de enxágüe e cromatização).

(f) Ensaio acelerado de corrosão (câmara úmida e névoa salina) indicaram desempenho equivalente aos processos de SAM (A e C) e cromatização (F).

## 10.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor entendimento do mecanismo de interação das moléculas auto-organizáveis com a superfície do alumínio e suas ligas e investigação sobre a probabilidade de maior uso deste processo industrialmente, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- Estudo em maior detalhamento da composição dos precipitados de segunda fase da liga de alumínio AA5052H32, anteriormente e posteriormente aos tratamentos industriais aplicados.
- Estudo de outras soluções de ataque isentas de íons fluoreto que removam os precipitados de segunda fase na superfície da liga AA5052H32.
- Estudo do comportamento do tratamento à base de SAM para outras ligas de alumínio visando aplicação industrial em outros segmentos, tais como ligas da série 3000 utilizadas na indústria alimentícia, e da série 1000 utilizadas na indústria de perfis de alumínio.
- Realização de ensaios acelerados de corrosão suplementares, exemplificando o ensaio de névoa salina com solução de cloreto de sódio e ácido acético, visando aprovações para outros usos industriais, tais como homologação do processo para indústria de perfis de alumínio.
- Estudo do efeito das moléculas de SAM usadas neste trabalho, e de outros tipos de moléculas SAM, em alumínio de alta pureza, visando maior entendimento do mecanismo de adsorção em função da estrutura molecular do SAM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Anfavea**, [www.anfavea.com.br](http://www.anfavea.com.br)

**Aoki, I.V.**, Bernard, M.-C., Cordoba de Torresi, S.I., Delouis, C., de Melo, H.G., Joiret, S., Tribollet, B. – *Electrochimica Acta* 46, p. 1871, 2001.

**Aoki, L.**, Reis, F.M., Aoki, I., Costa, I., de Melo, H.G. – Investigation of the electrochemical behaviour of pure Aluminium electrodes covered with SAM – 54th annual meeting of the international society of electrochemistry – 2003a, Águas de São Pedro, Brasil.

**Aoki, L.**, Reis, F.M., Aoki, I., Costa, I., de Melo, H.G. – *Acta Technica Belgica*, v43, n1-2, p. 364, 2003b.

**Armstrong, R.D.**, Braham, V.J. – *Corrosion Science* 38, 1463, 1996.

**Attwood, S.C.** J. Corrosion and coatings. *Journal of the oil and colour chemist's association*, v. 75, n. 4, p. 128, 1992.

**Bain, C. D.**; Troughton, E. B.; Tao, Y-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, p. 321, 1989.

**Binger, W.W.**, Wagner, R.H., Brown R.H., Resistance of Aluminum Alloys to Chemically Contaminated Atmospheres, *Corrosion*, Vol 9 (No. 12), 1953, p 440

**Blanc C.**, Lavelle B., Mankowski G., *Mat. Sci. Forum* 217, p. 1559, 1996.

**Blanc C.**, Lavelle B., Mankowski G., *Corr. Sci.* 39, p. 495, 1997.

**Blanc C.**, Gastaud S., Mankowski G., *J. Electroch. Soc.*, 150(8), p. B396, 2003.

**Bonnel, K.**, Le Pen, C., Pébère, N. – *Eletrochimica ACTA* 44, p. 4259, 1999.

**Campestrini, P.**, van Westing, E. P. M., de Wit, J. H. W. – *Eletrochimica ACTA* 46, p. 2553, 2001.

**Campestrini, P.**, van Westing, E. P. M., de Wit, and J. H. W. – *Eletrochimica ACTA* 46, p. 2631, 2001.

**Chemetall GmbH** (Relatórios interno)

**Chu, D.** & Savinell, R.F. – *Electrochimica Acta* 36, p. 1631, 1991.

**Davis, J.R.** (Davis & Associate), Aluminum and aluminum alloys – *ASM Specialty Handbook*, 1993.

**Dasquet, J.-P.**, Caillard, D., Conforto, E., Bonino J. -P., Bes, R.; *Thin Solids Films*, 371,

p. 183 – 190, 2000.

**DIN 50017**, norma técnica

**DIN ISO 2409**, norma técnica

**DIN 50021**, norma técnica

**Doche**, M.L., Rameau, J.J., Durand, R., Novel-Cattin, F. – Corrosion Science 41, p. 805, 1999.

**Electrochemical Impedance Spectroscopy Theory: A Primer**

[http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/EISTheory/Theory/EIS\\_Theory.htm](http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/EISTheory/Theory/EIS_Theory.htm)

**Eppensteiner**, F. W., Jenkins, M. R., Metal Finishing 97, 1, p. 496, 1999.

**Epristinta**, Manual Técnico de Pintura Pó, Epristinta – Tintas eletrostáticas em pó – 1ª Edição.

**Everett**, D.H.; Koopal, L.K.; “Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units”, Internet Consultation 2001, [www.iupac.org](http://www.iupac.org)

**Fedrizzi**, L. Deflorian, F. Bonora, P.L.; Electrochimica Acta, 42, p. 969, 1997.

**Felhösi**, I.; Telegdi, J.; Pálinkás, G.; Kálman, E.; Electrochimica Acta, 47, p. 2335, 2002.

**Figliolia**, A.; Benedetti, A.; Dellábate, M. T.; Potential chromium bio-availability by actua saliva grow on two solids amended with leather residues. – Frenesius Environmental Bulletin, Basel, v 1, p. 406, 1992.

**Fischer**, H.; Werkstoff und Korrosion, 23, p. 445, 1972.

**Fünke**, W.; JOOCA, 9, p. 229, 1985.

**Gaines**, G. L., Jr. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience: New York 1966.

**Gentil**, V., – Corrosão – 2ª edição, RJ, Guanabara dois, 1983.

**Goeminne**, G., Terryn, H. and Vereecken, J. – Electrochimica ACTA 43, p. 1829, 1998.

**Goyer**, R. A., Toxic effects of metals, Casarett & Doull’s Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D. – Mc Graw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766, 1998.

**Guidelines on electrochemical corrosion measurements** – published for the European Federation of Corrosion by Institute of Metals, number 4, 1990.

**Hare**, C.H. Barrier Coatings, Journal of Protective Coatings & Linings, v. 15, n. 4, p. 17, 1998

**IARC (International Agency for Research of Cancer)** – Chromium and certain chromium compounds, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to

humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with câncer in humans. IARC monographs, Vol. 1 ao 29.

**IPCS** – International Programme and Chemical Safety.

**Ita, A. O.;** Metal Finishing 98, 6, p. 74, 2000.

**Jenkins, A.T.A., Armstrong R.D.** – Corrosion Science 38, p. 1147, 1996.

**Jin, X. H., Gowers, K. R., Scantlebury, J.D.;** JOOCA, 3, p. 78, 1985.

**Jönsson, Bo., Lindman, B., Holmberg, K. & Kronberg, B.,** - “Surfactants and polymers in aqueous solution” – Congresso Nacional de cosmetologia, 12<sup>a</sup> edição, Associação Brasileira de Cosmetologia.

**Kending, M., Jeanjaquet, S., Addison, R., Waldrop, J.** – Surface and coating technology 140, p. 58, 2001.

**Kimbrough, D. E.;** Cohen, Y.; Winer, A. M.; Creeman, L. e Mabuni, C. – A critical assessment of chromium in the Environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29, 1: p. 1, 1999.

**Kolics A., Thomas A.E., Wieckowski A., Langmuir 11,** p. 4605, 1995.

**Langmuir, I.** Trans. Faraday Soc., 15, p. 62, 1920

**Langmuir, I.** Science., 84, p. 379, 1936.

**Lenderink H.J.W, Linden M.V.D., de Wit J.H.W.,** Electrochim. Acta 38,p. 1993, 1989.

**Leth-Olsen, H., Nisancioglu, K.** – Corrosion Science 40, p. 1179, 1998.

**Lorin, G.;** Phosphating of metals, Finishing Publications LTD., capítulo 5, p. 79, 1974

**Lowenheim, F. A.** – “Electroplating” – American Electroplaters’ Society, McGraw-Hill Book Company, USA, 1978.

**Maege, I.; Jaehne, E.; Henke, A.; Adler, H-J. P.; Bram, C.; Jung, C.; Stratmann, M.** Process in Organic Coatings, 34, p. 1, 1998.

**Mattsen, F., Lindgren, S.,** Hard-Rolled Aluminium Alloys, Metal Corrosion in the Atmosphere, STP 435, ASTM, p 240, 1968.

**McGeary, F.L., Englehart, E.T., Ging, P.J.,** Weathering of Aluminum, Mater. Protec., Vol 6 (No 6), p 33, 1967.

**Mendoza, A. R., Corvo, F.** – Corrosion Science 42, p. 1123, 2000.

**Mertz, W. E.** Chromium occurrence and function in biological systems – Physiology Reviews, Baltimore, v. 49, p. 163, 1969.

**Metals Handbook** – Desk edition, Boyer, H. E. & Gall, T. L., America Society for Metals, 1985.

**Mukherjee, A. B.** – Chromium in the environmental of Finland – The science of total environment 217: p. 9, 1998.

**Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E.,** – Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria – 2ª edição, Campinas - SP, Editora da Unicamp, 2003.

**Osborne, J. H.** – Progress in Organic Coatings 41, p. 280, 2001.

**Outridge, P. M. e Schuehammer, A. M.** – Bioaccumulation and toxicology of chromium: implications for wildlife – Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 130: p. 31, 1993.

**Palomino L.E.M, Castro J.F., Aoki I.V., de Melo H.G., J. Braz. Chem. Soc. 14, p. 651, 2003.**

**Palomino, Luis Enrique Morales** – Caracterização microestrutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, utilizada na indústria aeronáutica, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável – Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2004

**Pelensky, M.A., Jaworski J.J., Galliccio, A.,** Corrosion Investigations at Panama Canal Zone, Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Material, S.K. Cobum, Ed., STP 646, ASTM, p. 58, 1976.

**Qualicoat procedures, 2001**

**Rausch, W.;** The phosphating of metals, Finishing Publications LTD., capítulo 4, p. 173, 1990

**Reis, F.M., Barits, R.,** – Ano XX, nº 96, julho/agosto 1999

**Reis, F.M., Barits, R.** – A fosfatização – Chemetall do Brasil, Edinter, SP, 2000.

**Reis, F.M.;** Tratamento de Superfície, 116, p. 34, 2002.

**Reis, F.M.;** Tratamento de Superfície, 118, p. 48, 2003.

**Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, I.,** 5th NACE Latin-American Region Corrosion Congress and 8th Ibero-American Congress of Corrosion and Protection, Santiago de Chile, (Outubro. 2003).

**Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, I.,** - EIS investigations on Al AA5052H32 alloy surface preparation for self assembly monolayer – 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, EUA – 2004a

**Reis, F. M., de Melo, H.G., Costa, L., -** Influencia do tratamento de superficie no comportamento eletroquímico da liga de alumínio ALAA5052H32 sem e com recobrimento com moléculas auto-organizáveis – XIV SIBEE, Teresópolis – RJ – 2004b

**Richards, F. C. e Bourg, A. C. M. –** Aqueous geochemistry of chromium: a review – *Wat. Res.* 25, 7: p. 807, 1991.

**Rimlinger, G. –** *American Perfumer and Cosmetics*, vol 84 n° 05, p. 31, 1969.

**Schukin, E. D., Pertsov, A. V., & Améline, E. A., –** “Química coloidal” – Editora Mir Moscú, p. 311.

**Silva, T.D., Magnami, M., Fugivara, C. S., Benedetti, A.V. –** Estudo da superficie de uma liga de A6063 com e sem recozimento após reação em solução alcalina – XIV SIBEE, Teresópolis – RJ, Agosto – 2004

**Sowinski, G., Sprowls, D.O,** *Weathering of Aluminium Alloys, Atmospheric Corrosion*, WH Ailor, Ed., John Wiley & Sons, p 297, 1982

**Spring, S.,–** *Metal Finishing*, November, p. 59, 1974.

**Spring, S., –** *Metal Finishing*, December, p. 33, 1974.

**Stewart, K. R.; Whitesides, G. M.; Godfried, H. P.; Silvera, I. F.** *Suf. Sci.*, 57, p. 1381, 1986

**Stratmann, M.; Furbeth, W.; Grundmeier, G.; Lösch, R.; Reinartz, C. R.;** “Corrosion mechanism in theory and Practice”, Marcel Dekker, New York, capítulo 11, 1994

**Stratmann, M.;** *Rohwerder, Mrs Bulletin*, p. 43, Julho 1999.

**Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D.** *Langmuir*, 4, p. 546, 1988.

**Ulman, A. J.** *Mat Ed.*, 11, p. 205, 1989.

**Ulman, A.,** *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.

**Ulman, A.,** *Thin Films “Organic thin films and surfaces: directions for the nineties*, Volume 20, Academic Press: New York, 1995.

**Ulman, A.** *Chem. Rev.*, 96, p. 1533, 1996.

**UNEP (United Nations Environment Programme) –** Tanneries and the environment. A technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations. Technical Report series n° 4, 1991.

**USPHS** (United States Public Health Service) – Toxicological profile for chromium on CD-ROM. Agency for toxic Substances and Disease Registry, 1997.

**USPHS** (United States Public Health Service) – 8th Report on Carcinogens 1998 Summary, 1998.

**Walton, C.J., Spowls, D.O., Nock Jr., J.A.,** Resistance of aluminium alloys to weathering, *Corrosion*, Vol 9 (No. 10), p 345, 1953.

**Wiggle, R. R., Smith, A. G., Petrocelli, J. V.;** *J. Paint Technology*, 40, n° 519, p. 174, 1968.

**ANEXO 1**

**CURRÍCULO LATTES**