

COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA CONVENCIONAL AA2024-T351 E DA LIGA Al-Li 2098-T351

M.X. MILAGRE¹, J.V. ARAUJO¹, F.M. QUEIROZ¹, C. S. C. MACHADO¹, I. COSTA¹

Avenida Lineu Prestes, 224 2, Cidade Universitária, São Paulo – SP, CEP 05508-000 (marianamilagre@yahoo.com.br)

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Neste trabalho, o comportamento de corrosão localizada de uma liga Al-Li (AA2098-T351) foi comparado com o da liga convencional AA2024-T351 por ensaio de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl. A evolução da corrosão localizada nas duas ligas foi monitorada por microscopia ótica e eletrônica de varredura após vários períodos de ensaio, desde 2h até 24h. Os resultados mostraram alta suscetibilidade das duas ligas à corrosão por pite desde as primeiras horas de imersão. O mecanismo de corrosão nas duas ligas, todavia, foi diferente. Enquanto a corrosão localizada na liga AA2024 foi associada com a formação de micropilhas entre os precipitados micrométricos e a matriz sendo superficial e distribuída em toda a superfície exposta ao meio corrosivo, na liga AA2098, foi observada corrosão severa atribuída na literatura à presença da fase T1, além da corrosão observada na liga AA2024.

Palavras-chave: corrosão localizada, ligas alumínio-lítio, corrosão por pite

INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio são largamente utilizadas em aplicações da indústria automotiva e aeroespacial devido a suas boas propriedades mecânicas e a baixa densidade. A liga convencional AA2024, por exemplo, pode ser aplicada em fuselagens e painéis de aeronaves, devido ao seu alto desempenho mecânico e sua baixa densidade. Entretanto, essas ligas são suscetíveis a diferentes formas de corrosão, tais como a corrosão por pite, intergranular e corrosão sob tensão⁽¹⁻³⁾.

As ligas alumínio-lítio (Al-Li) apresentam propriedades superiores às das ligas de alumínio convencionais, como baixa densidade (ρ), alto módulo específico (E/ρ) e excelentes propriedades em fadiga e tenacidade a baixas temperaturas^(4,5). A classificação AA2098 foi desenvolvida como substituta das AA2024 e AA2219, apresentando alta tenacidade à fratura, resistência a

temperaturas elevadas, boa soldabilidade e boa resposta ao envelhecimento natural. Essas propriedades estão relacionadas à sua composição química, cujos elementos principais são Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr. A adição de lítio visa a redução da densidade com ganhos na resistência e módulo específicos, entretanto o aumento no teor deste elemento diminui a tenacidade à fratura e ductilidade, além de causar problemas de delaminação e diminuir a resistência à corrosão⁽⁶⁾.

Apesar das ligas de alumínio sofrerem passivação pela formação de um filme óxido superficial, em presença de soluções contendo agentes complexantes e/ou ânions agressivos, o alumínio e suas ligas tende a sofrer corrosão localizada⁽⁸⁾. O comportamento frente à corrosão de ligas de alumínio convencionais tem sido muito estudado^(1,3). Entretanto, pouco se encontra na literatura sobre o comportamento da liga AA2098 frente à corrosão. Considerando que esta é uma liga com potencial para substituir a AA2024, o objetivo deste trabalho foi comparar a resistência à corrosão localizada destas ligas em meio de cloreto.

MATERIAIS E MÉTODOS

A liga utilizada neste estudo foi a AA2098-T351. O material foi fornecido, pela empresa Renelou Pechiney, obtida com um envelhecimento a 155 °C por 14 horas e resfriamento ao ar. A liga AA2024-T351 foi também ensaiada para fins de comparação. A composição química das ligas é mostrada na Tab. 1.

Tabela 1. Composição química* (% massa) das ligas AA2098 e AA2024 usadas neste estudo.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr	Li	V	Ti	Ag
AA2098	0,0318	0,0476	4,44	0,0051	0,263	0,0001	0,007	0,177	1,06	0,0134	0,048	0,354
AA2024	0,0895	0,148	4,16	0,396	1,56	-	0,177	-	-	-	-	-

* Composição obtida por espectroscopia de absorção óptica

As superfícies das amostras foi preparada por lixamento com lixas de carbetto de silício na sequência: #320, #500, #800, #1200, #4000 seguido por polimento com dispersão de diamante de 3 µm e 1 µm. Em seguida, as amostras foram imersas em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl e, a cada 2h, durante um período de 24h, foram removidas da solução e as superfícies observadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Hitachi modelo TM 3000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig.1 mostra a evolução da corrosão na liga 2024-T351 para tempos de 2h, 8h, 16h e 24h de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl. O ataque corrosivo associado com a presença dos precipitados micrométricos já é possível de ser observada após 2h de imersão. Após 24h de exposição ao meio o ataque localizado na liga AA2024 apresenta-se distribuído em toda a extensão da área exposta ao meio corrosivo.

McCafferty^(7,8) propôs o seguinte mecanismo para a iniciação da corrosão por pite no alumínio. Primeiramente, ocorreria a adsorção de íons cloreto na superfície do óxido, o que seria seguido pela penetração desses íons através de vacâncias na película de óxido e, finalmente, dissolução localizada do alumínio na interface metal/óxido. O início da corrosão por pite é assistida pela presença do cloreto.

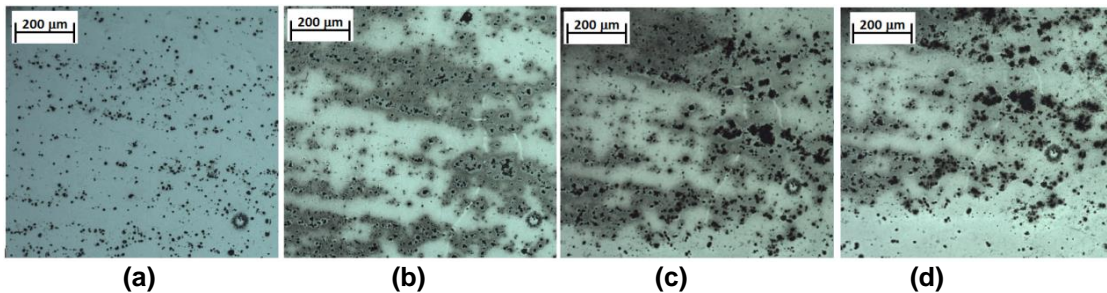


Figura 1 – Microscopia ótica da liga AA2024-T351 após diferentes tempos de imersão em solução 0,01 M de NaCl; (a) 2h; (b) 8h; (c) 16h; (d) 24h.

Segundo Szklarska-Smialowska⁽²⁾ a película de óxido de alumínio não é uma barreira eficaz à passagem de íons cloreto e, conseqüentemente, estes íons entram em contato com a liga sob o óxido. Portanto, a passagem de íons cloreto pelo óxido para o metal não é determinante na velocidade da corrosão localizada. O que determinaria a velocidade de crescimento do pite de forma estável é a composição da solução dentro do defeito, no caso, o pite. Este processo é controlado pela velocidade de dissolução no interior dos pites e a difusão de espécies iônicas no pite. Para a autora ⁽²⁾, a corrosão por pite apresenta quatro etapas distintas: (1) processos que ocorrem no filme passivo e na interface entre o filme e o meio; (2) processos que ocorrem dentro do filme passivo, quando há alterações microscópicas visíveis; (3) formação dos chamados pites metaestáveis que iniciam e crescem durante um curto período

de tempo abaixo do potencial crítico de pite e que, em seguida, repassivam (este é um passo intermediário na corrosão); (4) crescimento do pite estável, acima de um certo potencial denominado potencial crítico de pite. Os dois primeiros estágios são dependentes da composição e da estrutura do filme óxido. As características estruturais do óxido dependem, por sua vez, da composição química do material, presença e distribuição dos micro e macro defeitos, estrutura cristalina e o grau de cristalinidade do óxido. Também são dependentes da composição de eletrólito, potencial e temperatura.

Segundo Blanc⁽³⁾ o mecanismo de corrosão do alumínio por íons cloreto deve considerar as seguintes etapas: (a) adsorção de íons cloreto (Cl⁻), (b) formação de complexos intermediários e espécies solúveis, (c) formação de um filme óxido fino e (d) ataque direto do metal.

A Fig. 2 mostra partículas micrométricas presentes na liga AA2024-T351 após 24h de imersão em 0,01 mol L⁻¹ de NaCl. Quatro comportamentos diferentes foram observados. Algumas partículas permaneceram intactas (1); outras foram parcialmente corroídas (2); outras totalmente dissolvidas (3) enquanto outra permaneceram intactas com entorno dissolvido (4).

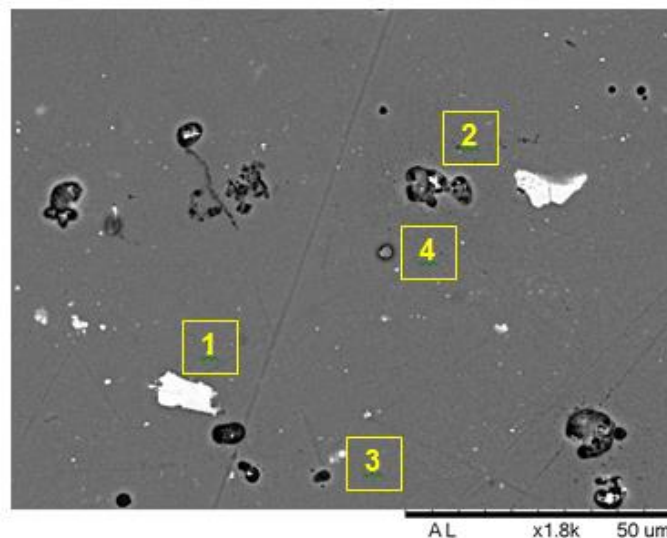


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura da liga AA2024-T351 após 24 h de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl. Diferentes comportamentos das partículas são observados.

Buchheit *et al.*⁽⁹⁾ determinaram a composição química das partículas na liga AA2024-T3 e estudaram o seu comportamento em NaCl a 0,1 mol L⁻¹ a pH 4,2. Observaram quatro principais tipos de partículas Al-Cu-Mg (fase S), Al-Cu-Fe-Mn, Al-Cu-Fe e Al-Cu-Mn. Mostraram ainda, que a partícula S é ativa e que o Mg e Al são dissolvidos seletivamente. Assim, a dissolução da fase S deixa

resquírios de partículas, enriquecimento em cobre, e mudança de polaridade uma vez que estas se tornam catódicas em relação à matriz e, portanto, causam a dissolução da matriz em seu entorno. A diferença de atividade eletroquímica entre os precipitados intermetálicos e a matriz, promovendo a corrosão localizada destes, enriquecimento em cobre e, posterior ataque da matriz, também é reportado por outros autores^(1-2,4).

As Fig. 3 e 4 mostram a superfície da liga 2098-T351 após 2h, 8h, 16h e 24h de imersão em 0,01 M de NaCl. Dois mecanismos distintos são observados, um mecanismo resulta na corrosão localizada severa (Fig. 3) e, o outro, resulta em corrosão localizada semelhante a observada na liga AA2024-T351 (Fig. 3), sendo associada à presença de precipitados intermetálicos micrométricos na superfície da liga.

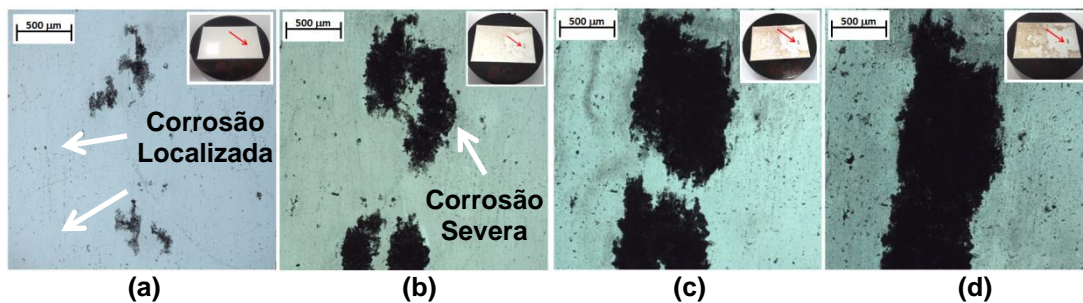


Figura 3 – Evolução da corrosão localizada severa na amostra AA2098-T351 com o tempo de imersão em 0,01 mol L⁻¹ de NaCl; após (a) 2 h; (b) 8 h; (c) 16 h; (d) 24 h. As setas indicam os diferentes mecanismos de corrosão.

Dois tipos de corrosão também foram observados por Buchheit *et al.*⁽¹⁰⁾ ao estudar a liga Al Li AA 2090 em solução de NaCl 3,5%. A primeira foi atribuída às partículas presentes na superfície. A segunda foi atribuída a dissolução seletiva da fase T₁ (Al₂CuLi) nos contornos de subgrãos.

Ma *et al.*⁽⁴⁾, também observaram dois tipos de corrosão localizada na liga Al Li AA2099-T83 em solução de NaCl 3,5%. A primeira foi observada como um ataque localizado superficial relacionado à presença de partículas micrométricas, enquanto a segunda foi caracterizada pela formação de anéis de produtos de corrosão e evolução de gás hidrogênio no sítio ativo, ataque severo e penetração intensa e localizada das áreas ativas, além de ataque seletivo dos contornos de grãos/subgrãos e de alguns grãos particulares. Este segundo tipo de corrosão tem sido associado com a presença da fase T₁ nanométrica que se precipita preferencialmente em contornos de

grãos/subgrãos e discordâncias, só podendo ser vista por microscopia eletrônica de transmissão. O papel da fase T_1 na corrosão das ligas alumínio lítio tem sido relatado na literatura^(5,11).

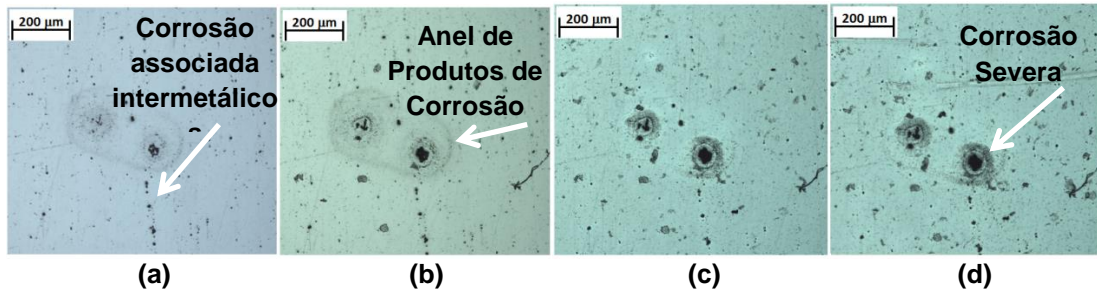


Figura 4 – Evolução da corrosão localizada na liga AA2098-T351 com o tempo de imersão em 0,01 M de NaCl; após (a) 2 h; (b) 8 h; (c) 16 h; (d) 24 h.

A liga Al-Li (AA2098-T351) deste estudo também mostrou dois tipos de corrosão localizada, a típica das ligas convencionais da série 2xxx e associada à presença de precipitados m observáveis por microscopia óptica, os quais promovem a formação de micropilhas e ataques mais superficiais, e a outra, severa que leva à penetração, formação de anéis de produtos de corrosão e formação de bolhas de gás. Estas bolhas devem-se à acidificação do meio interno ao pite favorecendo a propagação destes e sua penetração na liga.

Segundo a literatura⁽⁵⁾ a corrosão localizada severa tende a ocorrer em grãos altamente deformados. Nestes grãos, a densidade de discordâncias é maior e, conseqüentemente, também o teor da fase T_1 após o envelhecimento, o que torna esses grãos mais susceptíveis a corrosão localizada^(4,5). Gerin *et al.*⁽¹¹⁾ propuseram que na liga AA2050-T83 a corrosão localizada ocorreria preferencialmente em grãos orientados com o plano (111). Nessas ligas, durante o processo de corrosão localizada severa, inicialmente ocorre a dissolução preferencial do lítio da fase T_1 . Conseqüentemente, há enriquecimento em cobre desta fase tornando-a catódica em relação a matriz e causando a dissolução anódica da matriz no seu entorno. Este ataque severo é, portanto, típico das ligas Al-Li onde ocorre a precipitação da fase T_1 (Al_2CuLi) preferencialmente em grãos altamente deformados e com alto teor de discordâncias em seu interior. Est tipo de corrosão não tem sido observado nas ligas convencionais da série 2xxx.

CONCLUSÕES

As ligas AA2024-T351 e AA2098-T351 mostraram-se altamente susceptíveis à corrosão localizada em meio de cloreto a partir das primeiras horas de exposição ao meio corrosivo (0.01 mol L⁻¹ de NaCl). Os mecanismos de corrosão foram diferentes nas duas ligas. Enquanto na liga AA2024 foi observada corrosão localizada superficial em toda a extensão da área exposta ao meio corrosivo, associada com precipitados micrométricos e que resultam na formação de micropilhas entre estes e a matriz, na liga AA2098-T351 dois tipos de corrosão localizada foram observados. O primeiro tipo foi similar ao da liga AA2024-T351 e relacionado à formação de pares galvânicos entre as partículas micrométricas e a matriz, enquanto, o segundo tipo foi relacionado à dissolução seletiva da fase T₁ e sua propagação nos grãos de maior deformação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao IPEN pelo suporte financeiro, e ao Prof. Dr. Antonello Astarita (Unina – Italia) pelo fornecimento da liga AA2098-T351.

REFERÊNCIAS

1. Guillaumin V. Mankowski, G.. Localized corrosion of 2024-T351 aluminium alloy in chloride media. ***Corrosion Science*, v. 41, p. 421-438, 1999.**
2. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. ***Corrosion Science*, v. 41, p. 1743 – 1767, 1999.**
3. Blanc, C. Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys. ***Corrosion Science*, v. 48, p. 3838–3851, 2006.**
4. Ma Y., Zhou, X. Huang, W. Thompson, G.E., Zhang, X. LUO, X. Sun, Z. Localised corrosion in AA2099-T8 aluminum-lithium alloy: the role of intermetallic particles. ***Matererials Chemistry. Physics*, v.161, p. 201–210, 2015.**
5. Ma, Y. Zhou, X. Liao, Y. Yi, Y. Wu, H. Wang, Z, Huang, W. Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation. ***Corrosion Science*, v. 107, p. 41–48, 2016.**

6. CHO, A. **Low density, high strength Al-Li alloy having high toughness at elevated temperatures.** US5389165 A, 14 Fevereiro 1995.
7. McCafferty, E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminum. ***Corrosion Science*, v. 37, n. 3, p. 481-492, 1995.**
8. E. McCafferty. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. ***Corrosion Science*, v.45, p. 1421-1438, 2003.**
9. Buchheit, R. G. Grant, R. P. Hvla, P. F. McKenzie, B. Zender, G. L. Local dissolution phenomena associated with S phase (AlCuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. ***Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, n. 8, p. 2621-2628, 1997.**
10. R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Localised corrosion behavior of alloy 2090-the role of microstructural heterogeneity, ***Corrosion*, v. 46, p. 610-617, 1990.**
11. M. Guérin, J. Alexis, E. Andrieu, L. Laffont, W. Lefebvre, G. Odemer, C. Blanc, Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy. ***Corrosion Science*, v. 102, p. 291-300, 2016.**

CORROSION BEHAVIOR OF CONVENTIONAL ALUMINIUM ALLOY AA2024-T351 AND Al-Li ALLOY AA2098-T351

ABSTRACT

In this work, the localized corrosion behavior of an Al-Li alloy (AA2098-T351) was compared with that of the AA2024-T351 conventional alloy by immersion test in 0.01 mol L⁻¹ NaCl solution. The evolution of localized corrosion in both alloys was monitored by optical microscopy and scanning electron microscopy after several test periods from 2h to 24h. The results showed high susceptibility of the two alloys to pitting from the early hours of immersion. The corrosion mechanism in the two alloys, however, was different. Localized corrosion in the AA2024 alloy was associated with the microcells generation between micrometric precipitates and the matrix leading to superficial attack homogeneously distributed throughout the surface exposed to the corrosive environment. In the AA2098 alloy, however, a severe localized corrosion ascribed in the literature to the presence of phase T1 was also observed besides the localized corrosion type similar to that observed in the AA2024 alloy.

Key-words: *localized corrosion, aluminum lithium alloys, pitting corrosion.*