



HAL
open science

Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio

Jean Vicente Ferrari

► **To cite this version:**

Jean Vicente Ferrari. Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio. Other. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Portuguese. NNT: . tel-00805651

HAL Id: tel-00805651

<https://theses.hal.science/tel-00805651>

Submitted on 28 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

JEAN VICENTE FERRARI

Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761
por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local
em meio de sulfato de sódio

São Paulo
2011

JEAN VICENTE FERRARI

Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761
por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local
em meio de sulfato de sódio

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

(Thèse présentée à l'Université Pierre
et Marie Curie – école doctorale 388
– pour obtenir le grade de docteur)

São Paulo
2011

JEAN VICENTE FERRARI

Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761
por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local
em meio de sulfato de sódio

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

(Thèse présentée à l'Université Pierre
et Marie Curie – école doctorale 388
– pour obtenir le grade de docteur)

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadores:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo
Prof. Dr. Vincent Vivier

São Paulo
2011

Ferrari, Jean Vicente

Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio / J.V. Ferrari. -- São Paulo, 2011. 208 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.EIS 2.LEIS 3.Eletroquímica 4.Corrosão 5.Eletrodo modelo Al7475/Cu I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

FERRARI, Jean Vicente. **Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio**. São Paulo. 2011. (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
25	16 ^a	...química como eletroquimicamente.	...química (camada passiva) como eletroquimicamente.
61	4 ^a – item 4.1.1	...liga de alumínio 7475-T761	...liga de alumínio 7475-T761 – norma SAE AMS 4085B
65	20 ^a	... de potássio (SSE)	...de potássio (SSE) (+0,64 <i>versus</i> EPH)
66	20 ^a	... de referência Ag/AgCl saturado com KCl	... de referência Ag/AgCl saturado com KCl (+0,20 <i>versus</i> EPH)
76	4 ^a	...V/ECS...	...V/ECS (+0,24 <i>versus</i> EPH)
91	1 ^a	... são da ordem de 500 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ para metais mais ativos como o ferro, por exemplo, (WOLYNEC, 2003, p. 68)	... são da ordem de 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ para metais mais ativos como o ferro, por exemplo.
136, 137, 138, 188	Legenda das Figuras	OCP	PCA

Acrescentar como elemento pré-textual da tese a seguinte **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AF	Nos diagramas de EIS – altas frequências
BF	Nos diagramas de EIS – baixas frequências
CPE	Elemento em fase constante
ECS	Eletrodo de referência calomelano saturado
EDR	Eletrodo de disco rotatório
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EPH	Eletrodo de referência padrão de hidrogênio
ESS	Eletrodo de referência sulfato de mercúrio saturado em sulfato de potássio
ET	Eletrodo de trabalho
FRA	Analisador de resposta em frequência
IMs	Partículas intermetálicas
LEIM	Espectroscopia de impedância eletroquímica local – modo mapeamento
LEIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica local
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCA	Potencial de circuito aberto
RRO	Reação de redução do oxigênio
SE	Elétrons secundários em análises MEV

Acrescentar como elemento da tese pré-textual a seguinte **LISTA DE SÍMBOLOS**

d	Distância entre as pontas de um bi-eletrodo (cm)
h	Distância entre o substrato (ET) e o limite inferior da ponta inferior do bi-eletrodo
κ	Condutividade específica do eletrólito ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$\Delta V_{\text{bi-eletrodo}}$	Diferença de potencial (em Volt), em regime alternado, entre as duas pontas do bi-eletrodo
\tilde{V}	Potencial do ET
V_2 ou $\tilde{\Phi}_h$	Potencial de um eletrodo de referência localizado no limite inferior da ponta inferior de um bi-eletrodo
Φ_{ref}	Potencial do eletrodo de referência
$\tilde{\Phi}_0$	Potencial de um eletrodo de referência posicionado no limite mais externo da dupla camada difusa
ω	Freqüência no regime alternado
G	Amplificação do sinal de $\Delta V_{\text{bi-eletrodo}}$ ou de $\tilde{V} - V_2$
V_1	Potencial da ponta superior de um bi-eletrodo
r	Na distribuição não uniforme de potencial no eletrólito sobre um ET de disco isolado, coordenada cilíndrica radial, com relação ao eixo de simetria r_0
r_0	Raio do ET considerando o centro do mesmo como ponto inicial
V	Potencial na solução na direção normal ao ET
ΔV ou ΔE	Varição de potencial entre dois pontos de um bi-eletrodo
α	Parâmetro relacionado ao CPE, se igual a 1 é considerado um capacitor
Q_{eff}	Coefficiente (calculado) relacionado à C_{eff}
C_{eff}	Capacitância efetiva ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
ϵ	Constante dielétrica de um dado material ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ϵ_0	Constante dielétrica do vácuo
d_{eff}	Espessura da camada de óxido (nm)
R_e	Resistência do eletrólito (Ωcm^2)
R_t	Resistência de transferência de carga (Ωcm^2)
ρ_0	Resistividade do eletrólito (Ωcm)
Z	Espectroscopia de impedância eletroquímica global (Ωcm^2 ou Ω)
z	Espectroscopia de impedância eletroquímica local (Ωcm^2 ou Ω)
z_0	Espectroscopia de impedância eletroquímica interfacial local (Ωcm^2 ou Ω)
z_e	Espectroscopia de impedância eletroquímica local ôhmica (Ωcm^2 ou Ω)
z_h	Espectroscopia de Impedância interfacial local estimada na altura h (Ωcm^2 ou Ω)
$z_{e,h}$	Espectroscopia de impedância ôhmica local em relação a altura h (Ωcm^2 ou Ω)
i_{loc}	Densidade de corrente local em regime alternado (A/cm^2)
z^n	Espectroscopia de impedância eletroquímica local normal (Ωcm^2 ou Ω)
z^r	Espectroscopia de impedância eletroquímica local radial (Ωcm^2 ou Ω)
i_{loc}^η	Densidade de corrente local em regime alternado no eixo radial (Ωcm^2 ou Ω)

i_{loc}^r	Densidade de corrente local em regime alternado no eixo normal (Ωcm^2 ou Ω)
-------------	--

AGRADECIMENTOS

Enfim, agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente neste projeto de doutorado. Okay?

Brincadeiras a parte (nem tanto pra quem recebe meus e-mails reduzidos), não posso deixar de registrar meus agradecimentos :

- primeiramente aos meus orientadores Hercílio e Vincent pelo apoio, incentivo e paciência e principalmente por terem contribuído com a minha formação;
- à Van, pelo apoio e incentivo: fundamentais no início e na reta final;
- claro, aos meus pais, ao Genecy, minhas irmãs e sobrinhos (vários!);
- aos meus amigos da USP: Vera, Isabela, Fernando, Cris Reis, Marina Mennucci, Rocio, Fernanda Queiroz, os alunos de I.C. (Flávio, Amanda, Bruno Médio e Eric), a Tereza e as profas. Idalina e Isabel;
- aos amigos do LISE: Rox *de Guante* Larios; Bea, Huong, Zoulikha, Mercedes(ita), Nizar, Myriamm (e sua prima Carole, uma figura), Ronny e claro, ao Dao. Da turma da Maison du Brésil: Eliane e Pablo.
- em Toulouse, primeiramente à Nadine pelo apoio ao meu projeto e sobretudo ao Wolfgang, por ter tido a paciência de me aguentar em seu *studio* por algumas semanas, incluindo a Magaly e o Sylvain;
- aos Vinícius do MEV/POLI/METAL pelas dezenas de quebra galhos;
- às seguintes intuições nas quais meu doutorado foi desenvolvido: Depto de Eng. Química da Escola Politécnica da USP; Laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques (LISE) CNRS/UPR15 e à Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS / INPT / CNRS, ENSIACET
- Ao financiamento do CNPq (bolsa de doutorado) e da CAPES (doutorado sanduíche co-tutela).

Enfim, agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente neste projeto de doutorado e isto inclui você, que está pensando que não me lembrei. OK?

RESUMO

As ligas de Al utilizadas na indústria aeroespacial com finalidade estrutural apresentam microestrutura complexa devido aos tratamentos termo-mecânicos a que são submetidas visando o aumento da resistência mecânica. Estas ligas se caracterizam pela presença de um grande número de intermetálicos (IMs) em sua microestrutura, os quais possuem atividade eletroquímica diferente da matriz provocando problemas de corrosão localizada devido à formação de microcélulas galvânicas. Na última década a espectroscopia de impedância eletroquímica (LEIS) tem se estabelecido como uma poderosa técnica na elucidação de aspectos locais relacionados à corrosão, e também tem servido para estudos de aspectos teóricos referentes à distribuição de potencial e corrente na superfície de eletrodos e suas correlações com a reatividade superficial. Esta técnica se baseia na análise de diferentes impedâncias locais obtidas por meio de um bi-eletrodo posicionado nas proximidades do eletrodo de trabalho. O presente trabalho visa estudar a corrosão localizada da liga de Al 7475-T761, utilizada na estrutura de asas e na fuselagem de aeronaves, em meios contendo íons sulfato por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica global (EIS) e por LEIS, associadas à caracterização microestrutural por MEV/EDS. Os resultados dos estudos com as técnicas eletroquímicas globais, juntamente com a caracterização microestrutural, confirmaram que o aumento local do pH devido à reação catódica sobre os IMs é um dos fatores mais importantes na incidência corrosão localizada da liga de Al. Este fenômeno leva à dissolução local da película passiva e a uma importante despolarização da reação de oxidação do Al com grande aumento da corrosão. Já os estudos com o eletrodo de disco rotatório (EDR) mostraram que os íons sulfato melhoram o desempenho da película passiva formada sobre a matriz da liga, e evidenciaram o ataque preferencial dos IMs ricos em cobre por estes íons. No que se refere aos estudos realizados com a LEIS, os mesmos foram desenvolvidos principalmente com pares galvânicos modelos Al 7475/Cu visando simular a atividade eletroquímica que ocorre na interface entre os IMs e a liga. Este enfoque apresentou um aspecto inovador ao empregar pela primeira vez uma liga comercial como um dos componentes de um par galvânico simulado em estudos com a LEIS.

Os resultados obtidos com este estudo confirmaram as previsões de modelos teóricos já desenvolvidos para os efeitos da geometria do eletrodo sobre a reatividade na superfície do mesmo, e também mostraram que o bi-eleto do foi sensível a pequenas mudanças na atividade eletroquímica na interface do par galvânico, o que foi confirmado pelas análises por MEV/EDS. Outro aspecto inovador do presente trabalho com relação ao uso da LEIS foi que, pela primeira vez, foi utilizado um tri-eleto do para a obtenção dos diagramas de impedância locais. Este sistema permite medir simultaneamente as componentes radial e normal da corrente local, possibilitando um maior refinamento da compreensão dos fenômenos interfaciais locais. Os resultados das medidas com este novo sistema apresentaram boa concordância com o modelo teórico desenvolvido para a resposta de impedância local apresentado neste trabalho, indicando que o mesmo pode se constituir em uma poderosa ferramenta para uma melhor compreensão dos processos interfaciais locais.

Palavras-chave: Al 7475-T761; corrosão; EIS; LEIS; eletrodo modelo; tri-eleto do

RÉSUMÉ

Les alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie aérospatiale présentent une microstructure complexe en raison des traitements thermiques et mécaniques auxquels ils ont été soumis pour l'amélioration de leur dureté. La microstructure de ces alliages est caractérisée par la présence d'un grand nombre de particules intermétalliques (IM) dont l'activité électrochimique est différente de celle de la matrice environnante conduisant à l'apparition de phénomènes de corrosion localisée comme des cellules galvaniques. Au cours de ces dix dernières années, la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) a été utilisée comme un outil puissant pour mettre en évidence les caractéristiques locales associées à la corrosion ainsi qu'étudier les questions théoriques liées aux distributions de courant et potentiel à la surface des électrodes et leur corrélation avec la réactivité de surface. Cette approche est basée sur l'analyse des différentes impédances locales acquises par une bi-électrode placée au voisinage de la surface de l'électrode et sur la simulation de ces résultats. L'objectif de ce travail est d'étudier la corrosion localisée d'un alliage Al 7475-T761, utilisé, pour ses propriétés mécaniques, dans les ailes d'avion et le fuselage, dans les milieux contenant des ions sulfate au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIEL) et de la SIEL associés à la caractérisation microstructurale par MEB/EDS. Les résultats obtenus avec les techniques globales ainsi que la caractérisation microstructurale ont confirmé que le pH local augmente à l'interface matrice/IM en raison de la réaction cathodique sur les particules IM qui est la cause la plus importante de corrosion localisée de l'alliage. Ce processus conduit à la dissolution locale de la couche passive et à une dépolarisation importante de la réaction d'oxydation de l'aluminium conduisant à une forte augmentation de la vitesse de corrosion du métal. D'autre part, les études mettant en œuvre l'électrode à disque tournant (RDE) ont révélées que les ions sulfate augmentent les performances anti corrosion de la couche passive et sont particulièrement agressifs à l'interface IM/Cu. En ce qui concerne les études avec la technique SIEL, elles ont été effectuées en utilisant un couple modèle Al 7475/Cu afin de simuler la réactivité électrochimique de l'interface IM/alliage. A notre connaissance, cette approche est nouvelle car c'est la première fois qu'un alliage commercial a été utilisé comme l'un des composants d'un couple modèle pour des

études électrochimiques locales. Les résultats obtenus sont conformes aux modèles théoriques déjà développés pour les effets induits par la géométrie sur les distributions de courant et de potentielle sur la réactivité de surface des électrodes. Il a également été montré que la bi-électrode est sensible à de petites variations de la réactivité électrochimique à l'interface du couple galvanique, ce qui a été confirmé par SEM / EDS. Une autre originalité de ce travail concernant la technique SIEL, est l'utilisation pour la première fois d'une tri-électrode acquérir les diagrammes d'impédance locale. Ce système permet la mesure simultanée des composantes normale et radiale de la densité de courant locale et rend possible une meilleure compréhension des phénomènes locaux interfaciaux. Les résultats des mesures avec ce nouveau système sont en bon accord avec le modèle théorique de la réponse électrochimique locale présenté dans ce travail, montrant ainsi que qu'il peut être un outil précieux pour une meilleure compréhension des processus électrochimiques locaux.

Mots clés: Al 7475-T761; corrosion; SIE; SIEL ; couple modèle ; tri-électrode

ABSTRACT

Aluminum alloys used in the aerospace industry with structural purpose exhibit a complex microstructure due to thermal and mechanical treatments they are submitted for improving their strength. The microstructure of these alloys is characterized by the presence of a great number of intermetallic (IM) particles, the electrochemical activity of which is different from the matrix leading to the onset of localized corrosion phenomena associated with local galvanic cells. In the last decade local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) has been used as a powerful tool to elucidate local features associated with corrosion and also to study theoretical issues related to current and potential distributions at electrode surfaces and their correlation with surface reactivity. This technique is based on the calculation and analysis of different local impedances acquired by a bi-electrode probe positioned in the vicinity of the electrode surface. The aim of the present work is to study localized corrosion of Al alloy 7475-T761, used with structural purpose in aircraft wings and fuselages, in sulfate containing media using global electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and LEIS associated with microstructural characterization by SEM/EDS. The results of the investigations with the global techniques together with the microstructural characterization confirmed that local pH increasing at the matrix/IM interface due to the cathodic reaction on the IMs is the most important cause for the localized corrosion of the alloy. This process leads to local dissolution of the passive layer and to an important depolarization of the Al oxidation reaction leading to a great increase in the corrosion rate of the metal. On the other hand the investigations using the rotating disk electrode (RDE) revealed that sulfate ions increase the anticorrosion performance of the passive layer and are particularly aggressive at Cu-rich IMs. Regarding the studies with the LEIS technique they were mainly performed using an Al 7475/Cu model electrode aiming to simulate the electrochemical activity at the IM/alloy interface. This approach was new as, to the best of our knowledge, it was the first time a commercial alloy was used as one of the component of a model electrode for local electrochemical investigation. The results were in accordance with theoretical models already developed for the effects of geometry induced current and potential distributions on the electrode surface

reactivity, and also showed that the bi-electrode was sensitive to minute change of the electrochemical activity at the interface of the galvanic couple, which was confirmed by SEM/EDS analysis. Another originality of the present work regarding the use of LEIS was that, for the first time, a tri-electrode was used to acquire the local impedance diagrams. This system allows the simultaneous measurement of the normal and radial components of the local current making possible a better comprehension of the local interfacial phenomena. The results of the measurements with this new system were in good agreement with the theoretical model for the local electrochemical response presented in this work, indicating that it can be a valuable tool for a better comprehension of the local interfacial processes.

Keywords: Al 7475-T761; corrosion; EIS; LEIS; model electrode; tri-electrode

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 3.1:** Diagrama de Pourbaix do alumínio Potencial (V/EPH) versus pH a 25 °C assumindo uma camada passiva de alumínio composta pelo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (POURBAIX, 1966 *apud* DAVIS, 1999, p. 26) 24
- Figura. 3.2** – Eletrodo modelo Al puro /Cu puro (JORCIN *et al.*, 2008) 57
- Figura 4.1:** Imagem obtida em MEV (elétrons secundários), com aumento de 1000 vezes, mostrando a interface Al/Cu de um eletrodo modelo 62
- Figura 4.2:** Fotografias dos eletrodos modelo Al 7475-T761/Cu, com o diâmetro do Cu de 5 mm (a) e 11 mm (b) 63
- Figura 4.3:** Condicionamento das amostras em porta amostra de Teflon (a) ou embutidas em resina epoxídica (b) 65
- Figura 4.4:** Esquemática da ponta de um bi-eletrodo (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online) 68
- Figura 4.5:** Esquema do sistema para a medida da LEIS (GALÍCIA *et al.*, 2009) 72
- Figura 4.6:** Esquema detalhado para medição da corrente e do potencial local. 73
- Figura 4.7:** Fotografia dos bi-eletrodo de 80 μm e 160 μm utilizados nas medidas de LEIS 74
- Figura 4.8:** Representação das linhas equipotenciais em um eletrodo de disco plano e isolado 78
- Figura 4.9:** Contribuição radial e normal da corrente em um eletrodo de disco plano isolado. 78
- Figura 4.10:** Fotografia da ponta de um tri-eletrodo utilizado nas medidas de LEIS 80
- Figura 4.11:** Medidas global (Z) e local (z) de impedância feitas em um eletrodo de grafite vítreo em meio de ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ no PCA de +250 mV/ Ag/AgCl (KCl Sat). 82
- Figura 4.12:** Medidas de impedâncias global (Z) e locais (z - obtidas em três posições centrais do eletrodo) realizadas em eletrodo de Mg após 36 h de exposição a Na_2SO_4 1 mM (GALÍCIA *et al.*, 2009). 82
- Figura 4.13:** Diferenças de potenciais calculadas para um eletrodo de disco plano de 0,25 cm, mantendo fixo “h” (distância entre o bi-eletrodo e o substrato) em 100 μm e “d” (distância entre as pontas do bi-eletrodo) em 50 μm . Os cálculos foram realizados mantendo fixos $\kappa = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$; $r_0 = 0,25 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \mu\text{F}$; $R = \text{infinito}$ (capacitor puro, símbolo o) e $R = 1 \text{ k}\Omega$ (símbolo); $\Delta V = 30 \text{ mV}_{pp}$. (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online) 84

- Figura 4.14:** Diferenças de potenciais calculadas para um eletrodo de disco plano de 0,25 cm, mantendo fixa “*h*” (distância entre o bi-eletrodo e o substrato) em 50 μm e variando “*d*” (distância entre as pontas do bi-eletrodo). Os cálculos foram realizados com $\kappa = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$; $r_0 = 0,25 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \text{ } \mu\text{F}$; $R = 1 \text{ k}\Omega$; $\Delta V = 30 \text{ mV}$. (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online) 85
- Figura 5.1:** Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 800x, da superfície polida da liga de alumínio 7475-T761. 88
- Figura 5.2:** Variação do potencial de circuito aberto (PCA) para a liga de alumínio 7465-T761 em solução aquosa de sulfato de sódio em diferentes concentrações. 90
- Figura 5.3:** Curvas de polarização catódica para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações. Curvas obtidas após duas horas de imersão do eletrodo de trabalho nas diferentes soluções. Velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Curvas iniciadas em um potencial 30 mV mais positivo que o PCA. 91
- Figura 5.4:** Curvas de polarização anódica para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações: (a) potencial em valores absolutos; (b) em função da sobretensão (η). Curvas obtidas após duas horas de imersão do ET nas diferentes soluções. Velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Curvas iniciadas 30 mV abaixo do potencial de corrosão. 93
- Figura 5.5:** Diagramas de impedância para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações: (a) diagramas de Nyquist apresentando a reprodutibilidade dos resultados, (b) diagramas selecionados nas representações de Nyquist e de Bode. Diagramas obtidos após duas horas de imersão do eletrodo de trabalho nas diferentes soluções. 95
- Figura 5.6:** Determinação do parâmetro α , de acordo com o procedimento apresentado por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006) para cálculo de Q_{eff} . Gráfico determinado a partir do diagrama de impedância para a liga de Al 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 1 mM apresentado na Figura 5.5(b). 97
- Figura 5.7:** Determinação de Q_{eff} de acordo com o procedimento apresentado por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006). Gráfico determinado a partir do diagrama de impedância para a liga de Al 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 1 mM apresentado na Figura 5.5(b). 98
- Figura 5.8:** Circuito equivalente (a) e comparação entre o diagrama experimental e o ajustado com o circuito equivalente (b). Resultado experimental para liga de alumínio 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 100 mM. Corresponde ao mesmo diagrama apresentado na Figura 5.5(b). 99
- Figura 5.9:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após 2 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 1 mM: (a) vista geral, obtida por elétrons retroespalhados; (b) detalhe de um IM, obtida por elétrons secundários. 101
- Figura 5.10:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após 2 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 10 mM: (a) vista geral, obtida por elétrons retroespalhados; (b) detalhe de um IM, obtida por elétrons secundários. 101
- Figura 5.11:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após 48 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 1 mM: (a) vista geral; (b) detalhe de um IM. Imagens obtidas por elétrons secundários. 102

- Figura 5.12:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após 48 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 10 mM: (a) vista geral; (b) detalhe de um IM. Imagens obtidas por elétrons secundários. 103
- Figura 5.13:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após polarização catódica no patamar de difusão da reação de redução do oxigênio durante 40 minutos em solução de Na_2SO_4 10 mM não tamponada (a/b) e tamponada a pH 6,9 em solução KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/ Na_2HPO_4 (0,25 mol/L) (c/d). Imagens obtidas por elétrons secundário. 108
- Figura 5.14:** Curvas cronoamperométricas obtidas durante polarização catódica da liga de alumínio 7475-T761 em solução de Na_2SO_4 10 mM não tamponada (a) e tamponada a pH 6,9 em solução KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/ Na_2HPO_4 (0,25 mol/L) (b). Potencial aplicado – 1,2 V (ESS). 110
- Figura 5.15:** Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após imersão em solução de Na_2SO_4 10 mM e polarização anódica na região de passivação da liga: (a) vista geral da amostra submetida ao tratamento (a); (b) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (a); (c) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (b); (d) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (c). Imagens obtidas por elétrons secundários. Descrição dos tratamentos (a), (b) e (c) no texto. 113
- Figura 5.16:** Curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em soluções de Na_2SO_4 com diferentes concentrações a 1000 rpm após 2 h de estabilização do PCA. Varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo potencial de corrosão. Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 115
- Figura 5.17:** – Micrografias obtidas por MEV mostrando a superfície da liga de Alumínio 7475-T761 (a/b) e IMs selecionados (c/d) após 2 h de exposição ao meio de sulfato 1 mM (a/c) e 10 mM (b/d), em condições não-estacionárias (1000 rpm) e no PCA. 117
- Figura 5.18:** (a) Curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em solução de Na_2SO_4 10 mM a 0 rpm e a 1000 rpm. Varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo PCA. (b) Comparação entre curvas de polarização obtidas com o EDR iniciando de potenciais catódicos para anódico (curvas com pico de corrente catódica) e partindo do PCA. Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. 119
- Figura 5.19:** Comparação entre curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em solução de Na_2SO_4 10 mM a 0 rpm (partindo do PCA e utilizando eletrodos diferentes para cada ramo da curva) e a 1000 rpm (varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo potencial de circuito aberto). Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. 123
- Figura 5.20:** Micrografias de IMs da liga de Al 7475-T761 após duas horas de imersão em Na_2SO_4 10 mM no PCA: (a) eletrodo no estado estacionário, (b) eletrodo girando a 1000 rpm. 124
- Figura 5.21** - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga de Al 7475-T761 em soluções de Na_2SO_4 1 mM e 10 mM a 1000 rpm e no PCA. 125
- Figura 5.22:** Imagens obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície da liga de Al 7475-T761 após 48 de exposição em meio 1 mM (a) e 10 mM (b) com EDR a 1000 rpm. 128
- Figura 5.23:** Diagramas de Nyquist e de Bode (módulo de impedância) globais (Z) (a), e locais (z) (b) obtidos para eletrodo de grafite vítreo em meio de ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/k . PCA em + 260 mV/Ag/AgCl. 131

Figura 5.24: (a) Variação da diferença de potencial (ddp) ac em solução, calculada pela equação 4.11 combinada com a equação 5.1, entre as duas pontas de um bi-eletrodo colocado no centro e próximo à superfície de eletrodos de trabalho de disco. r_0 entre 500 μm e 3000 μm , h entre 170 μm a 1170 μm e $d = 490 \mu\text{m}$. (b) Região com variações mais significativas para estes parâmetros de acordo com Zou, Thierry e Isaacs (1997). 133

Figura 5.25 – Representação esquemática do processo empregado para a obtenção dos eletrodos de trabalho de carbono vítreo com diferentes diâmetros visando determinar a resolução espacial. 135

Figura 5.26: Diagramas de Nyquist e Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros variando entre 70 μm e 3000 μm , com um bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 80 μm . Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/κ . Diagramas globais corrigidos pela área aproximada do ET. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl 136

Figura 5.27: Diagramas de Nyquist e Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros variando de 70 μm a 1000 μm , com um bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 160 μm . Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/κ . Diagramas globais corrigidos pela área aproximada do ET. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl 137

Figura 5.28: Diagramas de Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros aproximados entre 70 μm e 3000 μm . Diagramas obtidos quando da realização simultânea de medidas de impedância local com o bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 80 μm (mesmos diagramas apresentados na Figura 5.26(a)). Diagramas não corrigidos pela área dos ETs. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl. 138

Figura 5.29: Variação de $(h + d)/r_0$ em função do raio do ET para bi-eletrodos construídos com fios de Ag com diâmetros de 80 μm e 160 μm . Para o bi-eletrodo de 80 μm : $h = 130 \mu\text{m}$ e $d = 550 \mu\text{m}$; para o bi-eletrodo de 160 μm $h = 170 \mu\text{m}$ e $d = 490 \mu\text{m}$. Os diferentes valores de r_0 foram estimados pela equação 5.5 e estão apresentados na segunda coluna (raio efetivo) da Tabela 5.8. 141

Figura 5.30: Variação de Y em função do raio do ET para bi-eletrodos construídos com fios de Ag com diâmetros de 80 μm e 160 μm . Valores de r_0 efetivos apresentados na Tabela 5.8. 142

Figura 5.31: Módulo da impedância local do menor ponto BF dos diagramas apresentados nas Figuras 5.26(b) (bi-eletrodo com ponta 80 μm) e 5.27(b) (bi-eletrodo com ponta 160 μm), corrigidos pelo fator Y e pelo raio (r_0). Valores de r_0 efetivo apresentados na Tabela 5.8. 143

Figura 5.32: Módulo da impedância local do menor ponto BF dos diagramas apresentados na Figura 5.26(b) (bi-eletrodo com ponta 80 μm) corrigidos pelo fator Y considerando: $h = d = 100 \mu\text{m}$ (simulado) e $h = 130 \mu\text{m}$ e $d = 550 \mu\text{m}$ (experimental). Valores de r_0 efetivo, apresentados na Tabela 5.8. 144

Figura 5.33: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (c) e ôhmica local (d) realizadas com ET da liga de Al 7475-T761 com 15 mm diâmetro em meio de Na_2SO_4 10 mM. Medidas realizadas no PCA (-0,7 V/ESS) com o bi-eletrodo posicionado o mais próximo possível da superfície do ET. 146-146

Figura 5.34: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET da liga de Al 7475-T761 com 15 mm após 12 h de exposição em meio de Na_2SO_4 1 mM. Medidas realizadas no PCA (-0,60 V/ESS) com o bi-eletrodo posicionado o mais próximo possível da superfície do ET. 151

- Figura 5.35:** Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância local nas posições radiais -4,5 mm (a) e 0 mm (b) realizadas no ET da liga de Al 7475 de 15 mm em solução de Na_2SO_4 1 mM e 10 mM. 152
- Figura 5.36:** Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas no ET de cobre de 15 mm após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM no PCA a -0,37 V/ESS. 153
- Figura 5.37:** Fotografias dos eletrodos modelos “par grande” (a) e “par pequeno” (b) após 24 h de exposição ao meio naturalmente aerado de Na_2SO_4 10 mM. As Figuras da direita são detalhes da interface. 156
- Figura 5.38:** Fotografia obtida em microscópio óptico, junto à interface Al 7475-T761/Cu, do “par pequeno” evidenciando a formação de depósito com cor de cobre sobre a liga nas proximidades da interface (ver seta branca), após 24 h de exposição em solução naturalmente aerada 10 mM de Na_2SO_4 . Aumento de 200 X. 157
- Figura 5.39:** Fotografias dos eletrodos modelos “par pequeno” (a) e “par grande” (b) aproximadamente 30 segundos após contato com solução naturalmente aerada de Na_2SO_4 10 mM com indicador de azul de bromotimol. 158
- Figura 5.40:** Micrografias por elétrons secundários obtidas das interfaces dos eletrodos modelos Al 7475/Cu antes (esquerda) e após (direita) exposição por 24 h em meio naturalmente aerado de Na_2SO_4 10 mM para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b). 159
- Figura 5.41:** Imagem por elétrons secundários obtidas das interfaces dos eletrodos modelos Al 7475/Cu após 24 h de exposição em meio naturalmente aerada 10 mM de Na_2SO_4 para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b) evidenciado o ataque acelerado do cobre na região de interface. 160
- Figura 5.42:** Micrografias por elétrons secundários obtidas dos IMs corroídos (a), não corroídos (b) e de buracos (c) do “par pequeno” em regiões da liga 7475 próximas à interface com o cobre (cerca de 500 μm) e longe da interface (cerca de 1000 μm da interface Al 7475/resina, ou seja, na periferia do eletrodo modelo). Observações realizadas após 24 horas de imersão em Na_2SO_4 10 mM. 161
- Figura 5.43:** Micrografias por elétrons secundários obtidas dos IMs corroídos (a) e não corroídos (b) do “par grande” em regiões da liga 7475 próximas da interface com o cobre (cerca de 500 μm) e longe da interface (cerca de 1000 μm da interface Al 7475/resina, ou seja, na periferia do eletrodo modelo). Observações realizadas após 24 horas de imersão em Na_2SO_4 10 mM. 162
- Figura 5.44:** Micrografias por elétrons secundários das interfaces Al 7475/Cu após 24 h de exposição em Na_2SO_4 10 mM para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b) evidenciado a formação de produtos de corrosão nesta região. 163
- Figura 5.45:** Diagramas de Nyquist das medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (z_o) (c) e ôhmica (z_e) (d) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par pequeno”) após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM no PCA a -0,75 V/ESS. 164
- Figura 5.46:** Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (z_o) (c) e ôhmica (z_e) (d) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par grande”) após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM no PCA a -0,58 V/ESS. 168

- Figura 5.47:** Diagramas de Nyquist das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par pequeno”) após 12 h de exposição em meio de Na₂SO₄ 1 mM no PCA a – 630 V/ESS. 171
- Figura 5.48:** Comparação dos diagramas de Nyquist para a impedância local para o eletrodo modelo “par pequeno” nas duas concentrações de sulfato 1 mM e 10 mM nas medidas feitas com o posicionamento radial do bi-eletrodo em 0 mm (posição central, no cobre) (a); 2,5 mm (interface Al 7475/Cu) (b) e em 6,2 mm (sobre o Al 7475) (c). 172-173
- Figura 5.49:** Diagramas simulados mostrando a contribuição normal e radial da impedância local (a) e interfacial local (b) para um eletrodo bloqueado (comportamento puramente capacitivo). O ET é um disco plano isolado e a sonda foi posicionada no centro do ET. 180
- Figura 5.50:** Diagramas simulados para a impedância local (a) e ôhmica local (b) considerando apenas a componente normal e as componentes normal e radial da densidade de corrente local. Eletrodo bloqueado. Posicionamento da sonda no centro do ET. 181
- Figura 5.51:** Diagramas simulados para a impedância local (a) e interfacial-local (b) considerando a contribuição das densidades de corrente local: radial, normal e radial + normal nas proximidades da borda de um eletrodo bloqueado ($r = 0,24$ cm). 183
- Figura 5.52:** Diagramas simulados para a impedância ôhmica local (a) considerando a contribuição das densidades de corrente local: radial, normal e radial + normal nas proximidades da borda de um eletrodo bloqueado ($r = 0,24$ cm). Em (b) detalhe da impedância calculada com ambas as contribuições. 184
- Figura 5.53:** Simulações das respostas de impedância local normal (a) e local radial (b) próximo ao centro a próximo à borda de um eletrodo de Pt de raio 0,25 cm. Em (c), detalhe da medida radial, próximo à borda. Sistema modelo (Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻). Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. 186
- Figura 5.54:** Simulações das respostas de impedância ôhmica local normal (a) e ôhmica local radial (b) próximo ao centro a próximo à borda de um eletrodo de Pt de raio 0,25 cm. Em (c), detalhe da impedância ôhmica (componente radial) próximo a borda Sistema modelo (Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻). Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. 187
- Figura 5.55:** Diagrama de Nyquist obtido por EIS em eletrodo de grafite vítreo em meio de (Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻) 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M. ET com diâmetro de 3 mm. OCP = + 260 mV/Ag/AgCl 188
- Figura 5.56:** Diagramas de Nyquist para as respostas de impedância local normal (a) e local radial (b). Deslocamento do tri-eletrodo da posição central (0) para a periferia, nas duas direções, mantendo a distância para a superfície do ET fixa. Sistema modelo (Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻). Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. PCA = +260 mV Ag/AgCl. 189
- Figura 5.57:** Diagramas de Nyquist para as respostas de impedância local normal e local radial no centro (a) e na periferia (b) do ET de grafite. Deslocamento do tri-eletrodo mantendo a distância do tri-eletrodo em relação à superfície do ET. Sistema modelo (Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻). Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. PCA = +260 mV Ag/AgCl. 191

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição nominal da liga de alumínio 7475-T761 (CHANDLER, 1996, p. 241)	61
Tabela 4.2: Etapas dos tratamentos térmicos e resistências à tração nominal da liga 7475-T761 (CHANDLER, 1996, p. 241)	61
Tabela 4.3: Fatores d/k para os bi-eletrodos da Figura 4.7 em diferentes eletrólitos	75
Tabela 4.4: Fatores d/k para o tri-eletrodo da Figura 4.9 em diferentes eletrólitos	80
Tabela 5.1: Composição média e desvio padrão de microanálises semi-quantitativas EDS feitas em 14 IMs da liga 7475-T761 e em 5 regiões da superfície da liga (IMs + matriz)	88
Tabela 5.2: Estimativas das espessuras das camadas de óxido (deff) sobre a liga de alumínio 7475-T761 exposta a diferentes concentrações de Na ₂ SO ₄ . Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.5(b).	100
Tabela 5.3: Composição determinada por EDS para os IMs após imersão da liga 7475-T756 durante 48 horas em solução de Na ₂ SO ₄ 1 mM ou 10 mM. Percentagem em peso (m/m)	103
Tabela 5.4: Composição química determinada por EDS para IMs selecionados em amostras da liga de alumínio 7475-T761 imersas em solução de Na ₂ SO ₄ 10 mM sem e com tampão de KH ₂ PO ₄ (0,25 mol/L)/Na ₂ HPO ₄ (0,25 mol/L) (pH = 6,9) e imediatamente polarizadas catodicamente durante 40 minutos em um potencial correspondente à região de controle por difusão para a reação de redução do oxigênio. Percentagem em peso. Potencial aplicado -1,2 V (ESS)	108
Tabela 5.5: Composição química determinada por EDS do produto de corrosão com aparência de lama seca encontrado em volta dos IMs de amostras de liga de Al 7475-T761 imersas em solução de Na ₂ SO ₄ polarizadas catodicamente durante 40 minutos em potencial correspondente à região de controle por difusão para a reação de redução do oxigênio. Estão apresentados também resultados de análises da composição da matriz em regiões isentas de IMs. Percentagem em peso. Apenas os elementos mais relevantes estão apresentados. Entre parêntesis o número de regiões analisadas.	111
Tabela 5.6: Composição determinada por EDS para os IMs de amostras da liga de alumínio 7475-T761 polarizadas anodicamente. Amostras imersas em solução de Na ₂ SO ₄ 10 mM. Os valores foram calculados a partir de IMs de amostras submetidas aos tratamentos de polarização (a), (b) e (c). Descrição dos tratamentos no texto. Percentagem em peso.	112
Tabela 5.7: Estimativas das espessuras das camadas de óxido (deff) sobre a liga de alumínio 7475-T761 exposta a soluções de 1 mM e 10 mM de Na ₂ SO ₄ utilizando um EDR. Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.21.	127
Tabela 5.8: Valores dos raios dos ETs de carbono vítreo medidos com auxílio do microscópio óptico e determinados utilizando a equação 5.5, com Re sendo determinado a partir do limite AF dos diagramas de impedância global apresentados na Figura 5.28.	139

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA	22
3. REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1. Aspectos gerais da corrosão do alumínio	23
3.2. Ligas de Al	25
3.3. A microestrutura das ligas de alumínio	28
3.4. Corrosão das ligas de alumínio, com ênfase no papel dos IMs	31
3.5. Influência dos íons sulfato e cloreto na corrosão do Al e suas ligas	34
3.6. Técnicas eletroquímicas globais e limitações quanto às respostas locais	36
3.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS).....	37
3.7.1. Utilização de eletrodos modelos nos estudos de corrosão por pares galvânicos	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1. Materiais.....	61
4.1.1. Liga de alumínio	61
4.1.2. Outros materiais	61
4.1.3. Eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu.....	62
4.1.4. Reagentes e soluções	63
4.2. Métodos	64
4.2.1. Tratamento de superfície.....	64
4.2.2. Caracterização microestrutural por MEV/EDS	64
4.2.3. Caracterização eletroquímica por técnicas tradicionais.....	64
4.2.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica local (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS).....	67
4.2.4.1. Impedância local (z).....	69
4.2.4.2. Impedância interfacial local (z_0).....	69
4.2.4.3. Impedância ôhmica local (z_e).....	70
4.2.4.4. Sistema de medida para a LEIS	71
4.2.4.5. Célula eletroquímica para as medidas de LEIS	72
4.2.4.6. Preparação dos bi-eletrodos.....	74
4.2.4.7. Preparação de tri-eletrodo e justificativa	77
4.2.4.8. Validação do sistema de medidas para a LEIS.....	81
4.2.4.9. Limites de detecção de sinais pela LEIS.....	83
4.2.4.10. Originalidade da montagem adotada para as medidas de LEIS.....	85
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1. Caracterização microestrutural da liga polida	87
5.2. Estudo da corrosão da liga de Al 7475-T761 em meio de sulfato naturalmente aerado e em condição estacionária (0 rpm)	88
5.3. Análises por MEV – EDS da microestrutura da liga 7475-T761 após imersão em meio de sulfato naturalmente aerado e em condição estacionária (0 rpm).....	100
5.4. Estudo da corrosão da liga de Al 7475-T761 em meio de sulfato naturalmente aerado utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR) a 1000 rpm.....	114

5.5. Conclusões parciais dos ensaios eletroquímicos globais e de caracterização microestrutura sobre a corrosão da liga de Al 7475-T761	128
5.6. Medidas de LEIS para o sistema ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol.L-1 em KCl 0,5 mol L ⁻¹	130
5.6.2. Estimativa da resolução espacial do bi-eletrodo utilizado para as medidas de LEIS ..	134
5.6.3. Conclusões parciais.....	144
5.7. Medidas de LEIS sobre cada um dos metais do par galvânico simulado.....	145
5.7.1. Medidas de LEIS sobre a liga de Al 7475-T761	145
5.7.2. Medidas de LEIS sobre o cobre puro	153
5.7.3. Conclusões parciais.....	154
5.8. Medidas de LEIS com eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu em meio de sulfato de sódio	155
5.8.1. Observações do efeito galvânico nos eletrodos modelos por microscopia óptica.....	156
5.8.2. Caracterização por MEV-EDS dos eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu após exposição ao meio de sulfato de sódio.	158
5.8.3. Medidas de LEIS com os eletrodos modelos	163
5.8.4. Conclusões parciais.....	173
5.9. Estudo da contribuição das componentes normal e axial da densidade de corrente local nas medidas de LEIS utilizando um tri-eletrodo	174
5.9.1. Modelos e simulações	174
5.9.1.1. Descrição do modelo matemático	174
5.9.1.2 Contribuições normal e radial para a densidade de corrente local nas diferentes modalidades da LEIS.....	177
5.9.2. Resultados de simulação considerando um ET bloqueado	179
5.9.3. Resultados experimentais para o sistema ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol.L ⁻¹ em KCl 0,5 mol.L-1 usando o tri-eletrodo	188
5.9.4. Conclusões parciais.....	191
6. CONCLUSÕES	193
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	195
8. REFERÊNCIAS.....	196

1. INTRODUÇÃO

O alumínio puro possui boas propriedades contra a corrosão, devidas, principalmente, à presença de uma camada passiva em sua superfície. Entretanto, possui desempenho insuficiente com relação às propriedades mecânicas, problema este que a indústria metalúrgica soluciona pela adição de outros elementos químicos da tabela periódica, o que resulta na obtenção das ligas de Al, que, após tratamentos termomecânicos, podem possuir propriedades mecânicas semelhante à alguns aços carbono ou inoxidáveis (VARGEL, 2004, p.10).

Estas ligas, por possuírem alta relação resistência mecânica/peso e baixa densidade, são extensivamente utilizadas em elementos estruturais de aeronaves. Como exemplo, pode-se citar as ligas tratadas termicamente da série 2XXX, que são empregadas em estruturas internas e externas de aeronaves, como a fuselagem, e da série 7XXX, que por serem as mais resistentes mecanicamente, podem ser encontradas também na estrutura das asas.

Porém, o processamento das ligas de Al com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas torna a microestrutura das mesmas complexa, com a presença de diferentes partículas intermetálicas (IMs), com dimensões típicas entre 2 μm (KLOET *et al.*, 2005) e 30 μm (GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 1999), além das IMs com dimensões submicrométricas (DAVIS, 1993, p. 494), que exibem comportamento eletroquímico diferente da matriz, gerando problemas de corrosão localizada.

Sabe-se a corrosão localizada associada à presença de IMs é o ponto de partida para diversos tipos de corrosão que atingem as ligas de Al de elevada resistência mecânica. Por este motivo, na literatura, é possível encontrar diversos estudos focados no papel dos IMs na corrosão de ligas de Al de elevada resistência mecânica, sendo que a maioria deles emprega a liga 2024-T3 (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003; BUCHHEIT *et al.*, 2001; LEARD, BUCHHEIT, 2002; SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b), provavelmente porque esta possui em sua microestrutura, uma maior concentração destas partículas. Com relação aos estudos de corrosão para as ligas da série 7XXX, os mesmos são menos abundantes (ANDREATTA, TERRY, de WIT, 2004; BIRBILIS,

CAVANAUGH, BUCHHEIT, 2006; de WIT, 2004; KONOTIATIS, PÉBÈRE, KOUTSOUKOS, 1999; WLOKA, VIRTANEN, 2007), e a maioria dos trabalhos encontrados, utilizando estas ligas são dedicados ao estudo da corrosão associada às solicitações mecânicas, como a corrosão sob tensão (SWANSON R.E., BERNSTEIN I.M., THOMPSON A.W., 1982; WANG D., MA, Z.Y., 2009).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) é uma técnica bastante importante para o estudo dos processos corrosivos em materiais metálicos, e tem sido aplicada ao estudo da corrosão do Al e de suas ligas. Entretanto os estudos são geralmente realizados com eletrodos macroscópicos, o que não permite diferenciar a reatividade associada aos defeitos microestruturais daquela exibida pela matriz, pelo menos nos estágios iniciais da corrosão. Além do mais, em se tratando do Al, por ser um metal passivo, os diagramas representam uma combinação da resposta tanto das regiões submetidas à corrosão localizada como da região passiva ao redor (ANNERGREN, ZOU, THIERRY, 1999) o que, muitas vezes, torna difícil separar as contribuições específicas de cada processo através da análise dos diagramas.

Nos últimos anos ocorreu uma grande evolução das técnicas de avaliação com elevado poder de resolução espacial como a microscopia de força atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*) (SCHMUTZ, FRANKEL, 1998a); associada ou não à sonda Kelvin (SKPFM – *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*) (SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b) e utilizadas normalmente em análises *ex-situ*; o microscópio eletroquímico de varredura (SECM - *Scanning Electrochemical Microscopy*) (GABRIELLI *et al.*, 2008) que para ser utilizado necessita de um mediador redox; e as técnicas de varredura por eletrodo de referência (SRET – *Scanning Reference Electrode Technique*) (TRETHERWEY, *et al.*, 1993) ou eletrodo vibratório (SVET – *Scanning Vibrating Electrode Technique*) (SIMOES *et al.*, 2007). Todas elas têm ajudado a elucidar o papel de heterogeneidades no comportamento de corrosão dos materiais, porém nenhuma delas explica os mecanismos associados às reatividades locais.

A espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (*Local Electrochemical Impedance Spectroscopy* - LEIS) é uma técnica que foi inicialmente proposta por Isaacs e Kendig (1980) para o estudo da reatividade local em eletrodos heterogêneos. Esta técnica alia a capacidade da EIS de obter informações sobre

mecanismos de corrosão com a elevada resolução espacial característica das técnicas que usam microsondas posicionadas nas proximidades da superfície de eletrodos submetidos a processos corrosivos com a finalidade de adquirir sinais elétricos provenientes das reações eletroquímicas.

2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como objetivo estudar a corrosão da liga de alumínio 7475-T761 em meio contendo íons sulfato focando, principalmente, na interação das partículas IMs com a matriz.

O eletrólito foi escolhido por duas razões: escassez de dados na literatura sobre o comportamento eletroquímico desta liga específica na presença de sulfato e também o fato de que estes íons não são agressivos à película passiva do Al, o que faz realçar as interações na interface matriz/IM, região de interesse específico do presente trabalho.

Os estudos eletroquímicos foram realizados principalmente empregando as técnicas de espectroscopia de impedância global (EIS) e local (LEIS), que para a interpretação dos resultados foram auxiliadas por análises realizadas com MEV/EDS. Com relação à LEIS, com o objetivo de suplantar problemas com o limite de resolução da técnica, que não consegue detectar a atividade específica dos IMs devido às pequenas dimensões dos mesmos, foram utilizados eletrodos modelos formados pela liga e pelo cobre puro para estudar a atividade galvânica na interface matriz/IM. Este tipo de enfoque tem sido empregado por outros autores com esta finalidade (JORCIN *et al.*, 2008; LACROIX *et al.*, 2009; BLANC *et al.*, 2010) mas pela primeira vez são relatados resultados onde uma liga comercial foi utilizada como um dos metais do par galvânico.

Como contribuição específica para o desenvolvimento da LEIS, neste trabalho se empregou um tri-eletrodo para a medida do potencial local em regime alternado. Tal sistema permite medir duas diferentes contribuições para a impedância local e, que seja de nosso conhecimento, nunca foi utilizado antes em uma investigação científica.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Aspectos gerais da corrosão do alumínio

O alumínio e suas ligas, normalmente, possuem boa resistência contra a corrosão e, por isto, são

utilizados em diversas aplicações, como: em construções, em superestruturas de embarcações, no campo dos transportes (estruturas de caminhões), na indústria de alimentos e química, entre outras (DAVIS, 1999, p.17). Este bom desempenho, geralmente está associado à camada passiva de óxido de Al formada natural e rapidamente quando o metal é exposto ao ar em temperatura ambiente (TROMPETTE *et al.*, 2010; VARGEL, 2004, p.101).

A camada passiva (usualmente na forma óxido de alumínio, Al_2O_3) é aderente à superfície do metal, possui espessura da ordem de 10 nm (DAVIS, 1999, p. 26) e é dividida em duas partes: uma mais interna, próxima à superfície do metal que é compacta e uniforme e funciona efetivamente como uma barreira para o meio por possuir características dielétricas, e uma mais externa e mais espessa, porém porosa, composta por óxidos hidratados. Em condições adequadas de exposição esta camada pode se auto-regenerar em caso de danos por abrasão, por exemplo. Geralmente, os problemas de corrosão no Al e suas ligas ocorrem em condições no qual esta auto-regeneração da camada passiva não ocorre devido ao ambiente de exposição, ocasionando problemas de corrosão localizada. Atmosferas ou soluções contendo íons cloretos são exemplos de meios nos quais o Al desenvolve corrosão por pites.

A estabilidade termodinâmica da camada passiva sobre o Al pode ser visualizada por meio do diagrama de Pourbaix que mostra que na faixa de pH entre 4 e 8,5 esta camada passiva é estável, assim como está exemplificado na Figura 3.1 (POURBAIX, 1966 *apud* DAVIS, 1999, p. 26). Neste diagrama, as espécies sólidas são o Al e o óxido de alumínio Al_2O_3 (a camada passiva) e as espécies iônicas são o Al^{3+} e o AlO_2^- , em pH alcalino. A camada passiva é caracterizada por ser anfótera, sendo desestabilizada em pHs ácidos ou básicos.

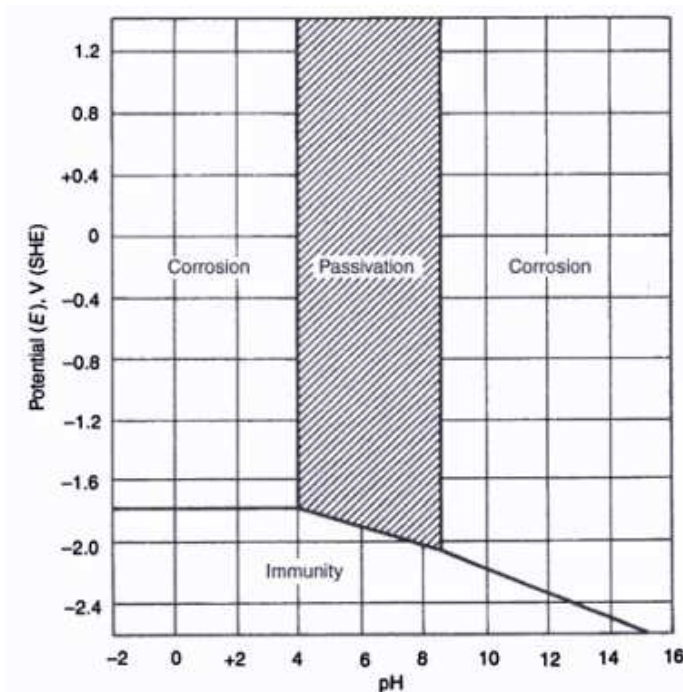
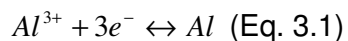


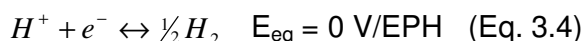
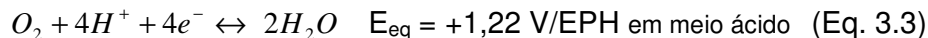
Figura 3.1: Diagrama de Pourbaix do alumínio Potencial (V/EPH) versus pH a 25 °C assumindo uma camada passiva de alumínio composta pelo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (POURBAIX, 1966 *apud* DAVIS, 1999, p. 26)

Em termos simplificados, a corrosão eletroquímica do Al em meio aquoso ocorre segundo a equação (eq. 3.1). Este metal possui potencial de equilíbrio padrão (E°_{eq}) de -1,67 V/EPH, o que demonstra sua elevada tendência termodinâmica para se oxidar.



No diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3.1, o equilíbrio da eq. 3.1 é representado pela linha horizontal que se estende até o pH=4, sendo, portanto, independente do pH. Para valores de pH superiores a 4, o que se tem é um equilíbrio eletroquímico entre o Al metálico, a água, compostos sólidos (a camada passiva, por exemplo) e iônicos, incluindo o H^{+} ou o OH^{-} , sendo, por isso, dependente do pH. No diagrama de Pourbaix este equilíbrio é representado pela linha inclinada, e pode resultar tanto na formação da camada passiva, como na corrosão eletroquímica do metal.

Em solução aquosa, as principais espécies que podem sofrer redução são o íon H^+ e o O_2 , segundo as equações de 3.2, em meio neutro ou alcalino, e 3.3 e 3.4, em meio ácido.



Das considerações apresentadas, verifica-se que, em meio aquoso, termodinamicamente, pode ocorrer a corrosão eletroquímica do alumínio tanto em pH ácido como em pH alcalino, o que demonstra o caráter anfótero deste metal. Entretanto, conforme já citado, a presença da camada passiva e a estabilidade desta, influencia a cinética deste processo.

Ainda com relação ao diagrama de Pourbaix da Figura 3.1, duas linhas verticais separam o domínio de passivação da corrosão em meio ácido e em meio básico. Estes equilíbrios são independentes do potencial, representando, portanto, equilíbrios químicos. Isto mostra que, em solução aquosa, o Al pode corroer tanto química como eletroquimicamente.

3.2.. Ligas de Al

Na indústria, normalmente o Al comercialmente puro (série 1XXX) tem uso primário em plantas químicas ou em equipamentos em situações no qual se exige elevada resistência à corrosão aliada à formabilidade (KAUFMAN, p. 88, 2000). Mas, na maioria das vezes o Al é utilizado sob a forma de liga.

Para as ligas de Al em geral, os cinco principais elementos de liga adicionados são: cobre, magnésio, zinco, manganês e silício. Estes elementos são também os que influenciam mais significativamente as propriedades sob o ponto de vista de resistência à corrosão. Neste sentido, outros elementos de liga adicionados tais como cromo, titânio, zircônio, lítio e níquel possuem efeitos menos significativos

(SNODGRASS, 2003, p. 689). Por sua vez o ferro é a impureza mais frequentemente encontrada em ligas de Al, segregando-se normalmente nos intermetálicos (IMs).

A influência da adição de elementos de liga no potencial de corrosão de ligas de Al pode ser verificada na publicação de Davis (1999, p.29), que apresenta uma compilação dos potenciais de corrosão para ligas com diferentes composições em meio NaCl/H₂O₂. Neste trabalho, o autor apresenta uma compilação de potenciais de corrosão para ligas binárias de Al com Cu, Mn, Si, Mg ou Zn. Nos dados apresentados é possível observar que o aumento das concentrações de Si, Cu e Mn na liga binária eleva o potencial de corrosão do Al. Por outro lado, o aumento da concentração de Mg e Zn na liga binária leva o potencial da liga para valores menos nobres de potenciais (mais negativos). Ainda é possível observar, por exemplo, valores mais nobres de potenciais para as ligas da série 2XXX, enquanto que os potenciais de corrosão das ligas da série 7XXX são menos nobres, o que, provavelmente, decorre da adição de cobre e de zinco como principais elementos de liga, respectivamente, à primeira e à segunda. Buchheit (1995), também apresenta uma compilação dos potenciais de corrosão para ligas binárias de Al que seguiu esta mesma tendência.

A influência da adição de elementos de liga na formação da camada passiva pode ser benéfica ou deletéria. Isto porque, alguns deles podem reforçá-la ao formarem óxidos mistos, como o caso do magnésio (principal elemento das ligas da série 5XXX, que apresentam excelente resistência contra a corrosão) (VARGEL, 2004, p. 105), enquanto outros elementos, como o cobre, tende a enfraquecer a resistência à corrosão. Porém isto se deve, provavelmente, ao efeito da presença de IMs ricos neste elemento que provocam atividade galvânica, já que, como destacado no parágrafo acima, ligas binárias Al-Cu exibem potencial de corrosão mais elevado do que outros sistemas.

As ligas de Al de elevada resistência mecânica, por possuírem uma alta relação resistência mecânica/peso e baixa densidade, são extensivamente utilizadas em elementos estruturais, como na indústria aeronáutica (Al-RUBAIE, BARROSO, GODEFROID, 2008; NA, PYUN , 2008). Estas ligas possuem elevada resistência mecânica porque possuem diversos elementos de liga associados a ciclos de tratamento térmicos (solubilização, resfriamento rápido, envelhecimento natural ou artificial) ou a deformações mecânicas, como no caso das ligas trabalhadas a frio,

por laminação, por exemplo. Normalmente, o tratamento térmico tem como objetivo dissolver os elementos de liga em solução sólida (em altas temperaturas) seguido da formação de uma solução sólida supersaturada, geralmente obtida pelo rápido resfriamento, como também pela precipitação destes elementos dissolvidos a altas temperaturas em partículas submicroscópicas coerentes com a matriz (DAVIS, 1993 p.31). Entretanto estes mesmos elementos de liga, juntamente com o Al e impurezas advindas do processo de fabricação das ligas, durante o processamento, também precipitam sob a forma de IMs, que são partículas bem maiores (dimensões típicas da ordem de micrômetros), os quais possuem atividade eletroquímica diferente da matriz formando células galvânicas e criando regiões suscetíveis à corrosão localizada. Este aspecto pode ser agravado quando tais partículas são enriquecidas em elementos mais afastados do Al na tabela de potencial eletroquímico.

Como exemplo destas ligas, tem-se as ligas tratadas termicamente da série 2XXX, que são utilizadas em estruturas internas e externas de aeronaves, como a fuselagem, e as da série 7XXX, que, por serem mais resistentes mecanicamente, podem ser encontradas tanto em estruturas das asas, como também em partes da fuselagem (KAUFMAN, p. 88, 2000).

Em função da microestrutura heterogênea, as ligas de Al de elevada resistência mecânica dificilmente são utilizadas industrialmente sem um sistema de proteção contra a corrosão bastante eficiente, e, muitas vezes, são comercializadas com uma fina camada de Al comercialmente puro aplicada sobre sua superfície, tratamento conhecido como Clad. Este tratamento é muito utilizado nas ligas da série 2XXX, que, em aplicações que exigem elevada resistência à corrosão e onde não podem ocorrer falhas são comercializadas cladeadas com uma fina camada de Al da série 1XXX.

3.3. A microestrutura das ligas de alumínio

O exame da microestrutura das ligas de Al é uma ferramenta útil para entender os mecanismos de corrosão. Isto porque estas ligas, mesmo quando classificadas como comercialmente puras, possuem fases segregadas da solução sólida da matriz (no caso das ligas comercialmente puras, fases compostas por Al e Fe e/ou Si, provenientes de contaminação durante o processo de produção). Como já destacado anteriormente, geralmente, estas fases apresentam potenciais diferentes da matriz, e estão ligadas aos processos de corrosão localizada, sendo responsáveis pela sua iniciação mesmo em meios considerados não agressivos.

No que concerne às ligas de Al de elevada resistência mecânica: séries 2XXX e 7XXX, a adição de diversos elementos de liga, e também a necessidade de realizar tratamentos térmicos e/ou mecânicos para aumentar a resistência mecânica, torna a microestrutura das mesmas complexas (LACROIX *et al.*, 2009). Estes tratamentos termo-mecânicos provocam a precipitação de diferentes IMs grosseiros que permanecem na microestrutura da matriz.

Nestas ligas, estes IMs não exercem um efeito primário na determinação do potencial de corrosão porque a composição da solução sólida (matriz rica em Al), que constitui a maior fração de área e volume na microestrutura, é que domina os potenciais medido (DAVIS, 1999, p. 27).

Entretanto, os IMs, na maioria das vezes, apresentam potenciais de corrosão diferentes da matriz, como foi verificado por de Wit (2004) que indiretamente, com o uso da técnica de SKPFM (*Scanning Kelvin Probe Force Microscope* - Sonda Kelvin acoplada a Microscópio de Força Atômica), relacionou a medida de potencial Volta realizada em uma partícula rica em cobre e ferro ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$), presente na liga de Al 7349, como sendo catódica em relação à matriz. Já para os IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si), presentes na microestrutura da liga 2024, Schmutz e Frankel (1998b) também utilizando SKPFM, determinaram que os mesmos são mais nobres de cerca de 300 mV em relação à matriz. Entretanto, os autores ressaltam que estes valores podem estar acrescidos de cerca de 100 mV, devido a artefatos introduzidos durante análise prévia por MEV-EDS. Foi também verificado que estas partículas exibem diferentes intensidades nos contrastes, indicando a existência de IMs com diferentes potenciais Volta (SCHMUTZ, FRANKEL, 1998a, CAMPESTRINI *et al.*, 2004),

também utilizando SKPFM, verificaram a existência de IMs com potencial Volta entre 150 e 360 mV mais nobre que a matriz da liga.

A quantidade das já citadas partículas IMs e sua distribuição varia entre as ligas podendo também explicar os diferentes desempenhos contra a corrosão apresentados por elas. Wei, Liao e Gao (1998) citam, por exemplo, que a densidade de IMs em uma liga da série 2XXX pode ser duas vezes maior que em uma liga da série 7XXX, o que pode explicar a menor resistência contra a corrosão destas ligas quando comparada às demais (DAVIS, 1999, p.35).

A seguir, serão descritas as principais características da microestrutura das ligas das séries 2XXX, tomando como exemplo a liga 2024-T3 que é muito citada na literatura em estudos eletroquímicos e de corrosão sendo uma das mais importantes na indústria aeroespacial, juntamente com as ligas da série 7XXX, de interesse deste estudo.

3.3.1. Liga 2024-T3

Para a liga de Al 2024-T3 (uma liga Al-Cu-Mg), a literatura (SCHMUTZ, FRANKEL, 1998a); (KLOET et al. ,2005) reporta a existência de dois tipos principais de IMs grosseiros (com dimensões maiores que 2 μ m): Al-Cu-Fe-Mn-(Si) (IMs maiores, geralmente acima de 10 μ m, com aspecto irregular e de caráter catódico em relação à matriz) e Al-Cu-Mg (IMs menores e arredondados que, segundo a maioria dos autores, possui caráter anódico em relação à matriz).

3.3.2. Ligas da série 7XXX

As ligas da série 7XXX possuem como elemento de liga principal o zinco (0,8% - 8,2%), o qual é altamente solúvel no Al e não exerce influência significativa em suas microestruturas (Davis, 1993, p. 494). Além disso, possuem também quantidades apreciáveis dos elementos magnésio (0,1% - 3,7%) e cobre em sua composição (0,05% - 2,6%) (DAVIS, 1999, p. 24). O alto teor de Zn presente nestas ligas torna-as mais anódicas em relação ao Al comercialmente puro, o que pode ser explicado

pela observação da série galvânica, na qual o zinco é mais anódico em relação ao Al (Davis, 1999, p. 35).

Com relação às ligas Al-Zn-Mg-Cu desta série, como a liga 7475, as partículas IMs podem possuir dimensões nanométricas, como a chamada fase η , composta por $MgZn_2$ ou de dimensões micrométricas como a Al_7Cu_2Fe (Davis, 1993 p. 494). A fase η é indicada como sendo a principal partícula IM endurecedora das ligas da série 7XXX. Estas partículas são finamente dispersas nos grãos e em seus contornos, no qual são citadas como sendo as responsáveis por fenômenos de corrosão intergranular (BIRBILIS, CAVANAUGH, BUCHHEIT, 2006).

Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) citam que as partículas Al_7Cu_2Fe são maiores, comparativamente aos outros IMs das ligas 7XXX, e que possuem formato irregular, com dimensões da ordem de até 10 μm , classificando-as como as maiores nas ligas Al-Zn-Mg-Cu. Com relação à quantidade e distribuição destas IMs de Al_7Cu_2Fe na microestrutura das ligas da série, os autores citam como exemplo o caso da liga 7075, no qual esta partícula representa 65% dentre todas as presentes. Wloka e Virtanen (2007) citam que além desta partícula de Al_7Cu_2Fe , as ligas da série 7XXX possuem também, entre os IMs maiores, partículas de Mg_2Si . Porém estes IMs não foram encontrados no material investigado no presente estudo.

De Wit (2004) identifica por meio de MEV/EDS para a liga 7349 quatro principais partículas intermetálicas, também de dimensões micrométricas (de 1 μm a 10 μm), a saber: Al_7Cu_2Fe (já citada), $(Al,Cu)_6(Fe,Cu,Mn)$, Mg_2Si (já citada) e (Al,Cu,Fe,Mn,Si) . O autor ainda cita que para o caso de outra liga, a 7075, as partículas IMs mais abundantes na microestrutura são aquelas que contêm Cu e Fe e que nesta liga, as partículas IMs de (Al, Cu, Fe, Mn, Si) são ausentes. Este autor verificou que, em ambas as ligas (7349 e 7075), os IMs de Al_7Cu_2Fe possuem a mesma composição e são caracterizados por possuírem uma relação (m/m) de Cu/Fe entre 1,5 e 2,5, e que podem ser enriquecidos também com o Mn (cerca de 1%).

3.4. Corrosão das ligas de alumínio, com ênfase no papel dos IMs

Embora seja geralmente admitido que os processos corrosivos locais associados aos IMs das ligas de Al (protegidas ou não contra a corrosão) sejam o ponto de partida para os diversos tipos de corrosão aos quais as mesmas estão sujeitas (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKY, 2003), as etapas iniciais do processo ainda são pobremente descritas na literatura. Isto se deve a diversos fatores, entre os quais se pode destacar:

- as pequenas dimensões da zona de iniciação a ser analisada (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKY, 1997; BUCHHEIT *et al.*, 1997);
- a grande diversidade de microestrutura possível (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKY, 1997; BUCHHEIT *et al.*, 1997);
- a variabilidade da composição de cada IM (BUCHHEIT *et al.*, 2001, QUEIROZ *et al.*, 2008)
- a reatividade a priori heterogênea dos IMs (fator resultante, principalmente, dos dois pontos precedentes) (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKY, 1997; BUCHHEIT *et al.*, 1997; QUEIROZ *et al.*, 2008).

Na literatura, as partículas de Al-Cu-Fe-Mn-(Si) da liga 2024 tem sido reportadas como sendo catódicas em relação à matriz (BUCHHEIT *et al.*, 2001; SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b; LEARD, BUCHHEIT, 2002) e por este motivo, num processo corrosivo, a matriz em torno das mesmas, se dissolve preferencialmente. Entretanto, outros autores descrevem que não ocorre corrosão da matriz adjacente, o que foi atribuído por Shao *et al.* (2003), à presença sobre estas partículas e um óxido superficial que prejudicaria a ocorrência das reações catódicas. Por outro lado, também está documentado que estes IMs sofrem dissolução heterogênea com enriquecimento em seus constituintes mais nobres (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Ainda para a liga 2024, Buchheit, junto com diversos colaboradores, publicou vários estudos sobre a corrosão localizada dos IMs Al-Cu-Mg (BUCHHEIT *et al.*, 1997; BUCHHEIT *et al.*, 1999; BUCHHEIT, 2000; BUCHHEIT *et al.*, 2001; BUCHHEIT, MARTINEZ, MONTES, 2000; LEARD, BUCHHEIT, 2002). A partir de um dos primeiros estudos, realizado em solução de NaCl 0,1 M (BUCHHEIT *et al.*, 1997), onde foi empregado MEV associado a EDS, WDS (Microanálise elementar por

espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios – X) e DRX (Difração de Raios – X) no modo varredura em linha, foi proposto que, no início da exposição ao eletrólito, o IM de Al-Cu-Mg, (também denominado fase S), é sempre anódico em relação à matriz. Porém, após exposição a eletrólitos agressivos, ocorre corrosão seletiva do Al e do Mg, deixando um remanescente poroso rico em cobre, que é catódico em relação à matriz, provocando a corrosão localizada desta última nas suas vizinhanças. Com base nisto, os autores propuseram um mecanismo para explicar a presença de partículas de cobre encontradas sobre a superfície da liga quando a mesma sofre corrosão. Segundo o proposto, aglomerados de cobre metálico, provenientes dos remanescentes porosos ricos em cobre, se destacariam do IM, sendo levados por transporte mecânico ou por movimento da solução para o interior da solução, onde assumiriam o potencial de circuito aberto (PCA) do cobre (BUCHHEIT *et al.*, 1997). Em solução o cobre seria oxidado a íons cobre, que, por deslocamento galvânico, se depositariam em outras regiões da superfície da liga, formando um par galvânico e provocando corrosão localizada da liga (BUCHHEIT *et al.*, 1997). Uma vez depositadas, estas partículas agiriam como catodo, podendo acelerar as reações de redução de oxigênio e de íons H^+ , já que as sobretensões para estas reações sobre partículas de cobre são inferiores às apresentadas sobre uma superfície de Al passivada (BUCHHEIT *et al.*, 2001). Campestrini *et al.* (2004), utilizando SKPFM, determinaram que os aglomerados de cobre redepositados possuem potencial Volta entre 100 e 270 mV mais nobres que a matriz da liga 2024-T3. Dentro do estado da arte sobre a corrosão localizada da liga 2024-T3 associada à presença das partículas de Al-Cu-Mg, o trabalho de Buchheit *et al.* (1997), apresenta-se como uma referência, sendo citado em quase todos os artigos que tratam do tema, mesmo por pesquisadores que não concordam completamente com o proposto por aqueles autores.

Ainda para as partículas Al-Cu-Mg que, devido ao mecanismo proposto anteriormente, tornam-se ricas em cobre, Zhu e van Ooij (2003a) citam que o efeito do aumento do pH, nas vizinhanças destas com a matriz é mais importante do que a corrosão galvânica. Este efeito levaria à despassivação da matriz adjacente levando a um processo de corrosão, classificada pelos autores como corrosão catódica.

Na literatura são encontrados menos trabalhos sistemáticos focados no estudo da corrosão das ligas 7XXX em comparação com os estudos da liga 2024. Isto, provavelmente, pode estar relacionado ao fato desta última liga possuir uma microestrutura muito mais complexa (com maior quantidade de IMs).

De Wit (2004), em seu trabalho relacionou o potencial Volta medido na matriz e em IMs da liga 7349 com o comportamento contra a corrosão. O autor demonstrou, que os IMs de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$ e (Al,Cu,Fe,Mn,Si) possuem caráter catódico em relação à matriz, enquanto que as partículas de Mg_2Si possuem caráter anódico. Comportamento semelhante foi observado para os IMs da liga 7075.

Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) também mencionam que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ possuem caráter catódico em relação à matriz. Em seu trabalho, os autores demonstraram que após imersão em meio de NaCl, a liga 7075 corroeu preferencialmente na periferia das partículas destas partículas.

Wloka e Virtanen (2007), estudando o comportamento eletroquímico e a corrosão das ligas 7010 e 7349, verificaram que os IMs ricos em Mg e Si (Mg_2Si) atuam como anodos em relação à matriz, e são rapidamente dissolvidos em água. Para a liga 7010, os autores verificaram que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ atuam como catodos locais, no qual ocorre a redução preferencial do O_2 dissolvido na água, com a formação de íons OH^- , resultado no aumento local do pH. Os autores citaram também que as heterogeneidades na interface matriz/IMs foram prejudiciais ao comportamento contra a corrosão.

Andreatta, Terry e de Wit (2004) obtiveram curvas de polarização para a liga de Al 7075, em meio de NaCl 3,5% a pH 4, sobre uma região da matriz sem IMs e sobre uma região com IMs, sendo que estas medidas foram possíveis com o uso de uma microcélula capilar. Os autores verificaram que o potencial médio de quebra da película passiva na região com IMs foi cerca de 160 mV menor em relação ao potencial de quebra observado numa região sem IMs, mostrando que estas primeiras regiões são mais suscetíveis à corrosão por pite. Esta maior suscetibilidade à corrosão localizada foi associada à formação de pares galvânicos entre a matriz e os IMs, o que foi confirmado indiretamente por medidas de potencial Volta, pela técnica de SKPFM, que mostraram que estas partículas possuíam potencial mais elevado que a matriz.

3.5. Influência dos íons sulfato e cloreto na corrosão do Al e suas ligas

Além das espécies envolvidas na corrosão do Al em meio aquoso, já mencionadas no item 3.1, outros íons também são importantes para a corrosão deste metal e de suas ligas. Por provocarem forte desestabilização da camada passiva levando à corrosão localizada, os íons cloretos são os mais empregados na literatura nos estudos da corrosão das ligas de Al (ABALLE *et al.* 2001; BOAG *et al.*, 2010; GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 1999; MOKADDEM *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2004). Por outro lado, na literatura, o efeito do íon sulfato é abordado em um número menor de investigações e, mesmo assim, algumas vezes, na presença de íon cloretos, como nos estudos de corrosão localizada realizados por Blanc e colaboradores para a liga 2024-T3 (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003). Como neste trabalho o meio a ser investigado é o sulfato, nesta revisão será dada ênfase aos trabalhos que abordam sua influência na corrosão do Al e suas ligas que, em alguns casos, também fazem uma comparação com os íons cloretos.

De uma maneira geral, a literatura científica documenta que os íons sulfato contribuem para a melhoria do comportamento passivo do Al (BLANC C., LAVELLE B., MANKOWSKI G., 1997; CARBONINI *et al.*, 1997; OVARI F., TOMCSANYI L., TURMEZEY L., 1988; van GHEEM E., VEREECKEN J. Le PEN C., 2002). Szklarska-Smialowska (1999), em seu trabalho de revisão sobre a corrosão por pite no Al. cita que, em meio de cloreto, a camada passiva é enfraquecida em potenciais muito menores do que o potencial de pite, informação que foi baseada em medidas da resistência elétrica da camada passiva formada em ligas metaestáveis (Al-4%Cr; Al-10%Ta e Al-9%Cr) que tem seus valores diminuídos em valores de centenas de mV (entre 500 mV a 800 mV) abaixo do potencial de pite, fato que não é observado para o meio de sulfato, indicando que este íon não é agressivo para a camada passiva.

Kolics, Polkinghorne e Wieckowski (1988b), em estudo sobre a adsorção de íons sulfato e cloreto com o uso de radiotraçadores (^{35}S and ^{36}Cl) sobre o Al puro, verificaram que, no potencial de circuito aberto, a adsorção de íons cloreto é mais fraca do que a dos íons sulfato, e que uma parte significativa dos primeiros é incorporada na camada de óxido. Com relação à formação de pites, os autores

propõem que os mesmos são iniciados preferencialmente pelos íons cloretos que são incorporados na camada passiva do que por aqueles que ficam adsorvidos a esta.

De acordo com Blanc, Lavelle, Mankowski (1997), na a liga 2024 em meio de sulfato, ocorre a dissolução dos IMs de Al-Cu-Mg (incluindo o cobre), devido ao efeito passivante destes íons sobre o alumínio e da agressividade dos mesmos em relação ao cobre. Se o fenômeno ocorrer próximo ao potencial de corrosão, o cobre é redepositado sobre os próprios IMs e em suas proximidades, o que provoca a formação de pites na superfície da liga (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997). Este problema é agravado quando cloretos são adicionados à solução (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997). Por outro lado, segundo estes mesmos autores, os IMs Al-Cu-Fe-Mn-(Si) da liga 2024, parecem ser pouco afetados pela presença dos íons sulfato.

Ildrac *et al.* (2007) estudaram, em meio de sulfato, a corrosão galvânica entre ligas binárias Al-Cu, obtidas por *sputtering* e contendo diferentes teores de Cu, para isto foram associadas duas ligas com diferentes teores de cobre em um acoplamento galvânico com resistência zero. Estas ligas, dependendo do teor de Cu, possuíam em sua microestrutura duas fases, denominadas como sendo fase α (anódica) e fase θ (catódica) em proporções volumétricas variadas que também dependia da concentração de Cu na liga. Os autores verificaram que em meio de sulfato, a fase α (anódica) não sofria corrosão. Por outro lado, neste meio, havia a indução de pites devido ao ataque da fase θ (catódica). Os autores concluíram ainda que quanto maior era o teor de Cu nesta fase catódica, maior era a susceptibilidade à corrosão por pites desta fase. Embora não discutido no artigo, a corrosão por pites verificada no catodo do par galvânico deve estar associada ao aumento local do pH causado pela reação catódica nas regiões ricas em cobre. Como já discutido anteriormente a camada passiva formada sobre o Al é anfótera e pode ser desestabilizada em pHs alcalinos levando a um ataque do Al. Efeito semelhante foi observado por Lacroix e colaboradores (LACROIX *et al.* 2009) ao estudar a corrosão de um eletrodo modelo Al/Mg (Al catodo e Mg anodo) onde foi verificada a formação de pites pouco profundos no Al que foi atribuído ao aumento do pH devido à reação catódica.

Qafsaoui e Takenouti (2010) demonstraram por meio da voltametria cíclica em eletrodos de Al puro, que o meio neutro de sulfato foi benéfico na formação de um

possível filme de óxido protetor em potenciais anódicos. Entretanto, os autores, estudando a corrosão de uma liga de Al rica em cobre, citaram que este mesmo ânion induz à dissolução de partículas ricas em cobre, presentes em muitas ligas de Al de elevada resistência, o que afeta a formação da camada passiva do alumínio.

3.6. Técnicas eletroquímicas globais e limitações quanto às respostas locais

Embora seja reconhecido que a iniciação dos processos corrosivos nas ligas de alumínio está associada aos IMs presentes em sua complexa microestrutura, as etapas iniciais do processo ainda são pobremente descritas na literatura. Durante os últimos vinte anos ocorreu uma grande evolução das técnicas de avaliação com elevado poder de resolução espacial como a microscopia de força atômica associada ou não à sonda Kelvin (SCHMUTZ, FRANKEL, 1998a; SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b; CAMPESTRINI *et al.*, 2004) e a microscopia de força atômica. Associe-se a isto o emprego de células com dimensões reduzidas (BUCHHEIT *et al.*, 2001); (SUTER, ALKIRE, 2001); (LEARD, BUCHHEIT, 2002), e o aumento da resolução na técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise elementar com o advento dos microscópios do tipo FEG. Estas técnicas permitiram um avanço significativo nos estudos das etapas iniciais da corrosão das ligas de Al de elevada resistência mecânica. Entretanto diversos pontos ainda restam a estudar. Particularmente, para entender o comportamento eletroquímico de sistemas complexos, é muito importante ser capaz de correlacionar em um mesmo estudo a microestrutura e a composição química de uma determinada região com a reatividade química ou eletroquímica exibida pela mesma.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica bastante importante para o estudo dos processos corrosivos em materiais metálicos, e tem sido aplicada ao estudo da corrosão do Al e de suas ligas (CHENG *et al.*, 2004; NAGIUB, MANSFELD, 2001; ÖRNEK *et al.*, 2001). Entretanto os estudos são geralmente realizados com eletrodos macroscópicos, cujas dimensões são da ordem de alguns centímetros quadrados, o que não permite diferenciar a reatividade associada aos defeitos microestruturais. Tem sido constatado que a resposta de

impedância de eletrodos macroscópicos dificilmente apresenta o comportamento ideal esperado para reações eletroquímicas (HUANG *et al.*, 2007b). Assim, nos resultados experimentais, é comum a obtenção de diagramas de impedância com arcos bastante deformados, e que têm sido interpretados em termos de CPEs (*constant phase elements*). Tais respostas são atribuídas à presença de heterogeneidades superficiais (LUKÁCS, 1997) ou à distribuição contínua das constantes de tempo para as reações de transferência de cargas (MACDONALD, 1994).

Em se tratando do Al, por ser um metal passivo, os diagramas representam uma combinação da resposta tanto das regiões submetidas à corrosão localizada como da região passiva ao redor (ANNERGREN, ZOU, THIERRY, 1999), o que, muitas vezes, só permite detectar a influência da corrosão localizada sobre os diagramas após intervalos de tempo relativamente longos (CONDE, de DAMBORENEA, 1997); quando o eletrodo já se encontra bastante deteriorado, o que dificulta ainda mais a identificação da influência dos fenômenos locais sobre a resposta eletroquímica do sistema. Em função do exposto, fica evidenciado que para se ter acesso às reatividades químicas e eletroquímicas locais, e, desta maneira, ser capaz de caracterizar os processos de iniciação da corrosão sobre ligas de Al, é necessário utilizar técnicas com elevado poder de resolução espacial e que possam acompanhar a evolução da resposta eletroquímica do sistema *in-situ*.

3.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS)

Nos últimos 40 anos a EIS tem se estabelecido como uma das principais técnicas para elucidar processos eletroquímico interfaciais. Porém, como frisado em diversos trabalhos consultados, os resultados gerados por esta técnica são obtidos a partir de uma média de toda a resposta superficial, o que torna, muitas vezes, difícil obter informações quantitativas a respeito dos estágios iniciais dos processos corrosivos. Sob o ponto de vista prático qualquer eletrodo real, seja por razões geométricas ou microestruturais, apresenta heterogeneidades superficiais que alteram suas propriedades, e, portanto, a impedância sob o ponto de vista local (BAYET *et al.*, 1999). Além do mais, como demonstrado por Newman (1966a, 1966b), a própria geometria do eletrodo de trabalho (ET) impõe uma distribuição não uniforme de

potencial e de corrente sobre a superfície. Desta maneira, em um disco plano isolado, as densidades de cargas são mais concentradas na periferia do que no centro, gerando um campo reduzido sobre o centro do disco (MIERISCH, TAYLOR, CELLI, 2003). Como será verificado, isto ocasiona diferenças locais na reatividade do eletrodo em função do posicionamento.

Nos últimos anos a LEIS tem se estabelecido como uma ferramenta poderosa para a elucidação de processos interfaciais locais. De uma maneira simplificada, a LEIS baseia-se no cálculo de impedâncias locais a partir da medida da diferença de potencial em regime alternado (potencial *ac*) entre dois microeletrodos (bi-eleto) colocados nas proximidades da superfície do ET. Como esta diferença de potencial é considerada como sendo proporcional ao gradiente de potencial nas vizinhanças da ponta do microeletrodo, a densidade de corrente local pode ser calculada usando uma relação relativamente simples derivada da lei de Ohm (BAYET *et al.*, 1997). Como será detalhado nesta revisão, a medida é feita com o auxílio de uma sonda e os diferentes tipos de impedância local são determinados como uma relação entre o potencial global ou local e a corrente local calculada como descrito. Entretanto, maiores detalhes sobre as equações que levam aos cálculos da LEIS serão apresentadas no item sobre materiais e métodos e também no capítulo de resultados e discussão desta tese.

As medidas de LEIS podem ser realizadas seja como um espectro de frequência, com a sonda fixa sobre um único ponto de interesse gerando um diagrama completo, neste caso diz-se que as medidas estão sendo realizadas no modo LEIS (*local electrochemical impedance spectroscopy*), ou então fixando-se a frequência de medida e varrendo a sonda sobre a superfície do ET de modo a obter um mapeamento da impedância da superfície neste frequência característica, neste modo a técnica é referida como LEIM (*local electrochemical impedance mapping*). No presente trabalho foram obtidos diagramas apenas no modo LEIM (WITTMANN, LEGGAT, TAYLOR, 1999)

O artigo pioneiro para a implementação da LEIS foi publicado por Isaacs e Kendig (1980). Neste artigo os autores apresentaram o desenvolvimento de uma sonda destinada a medir as variações de impedância resultantes de heterogeneidades em diferentes tipos de eletrodos. Na montagem empregada os autores utilizaram um sistema de três eletrodos com uma pseudo-referência de Pt, mantida no potencial de

circuito aberto, e com a qual era detectado o sinal de potencial *ac* na solução gerado como resposta à perturbação do eletrodo de trabalho, que era realizada em modo galvanostático. A resposta em potencial do eletrodo de trabalho também era medida em relação à pseudo-referência e enviada para um *lock in*. A sonda foi montada com uma base plana que era varrida paralelamente à superfície do ET formando uma célula de camada fina (*thin layer cell*), que, segundo os autores, restringia o fluxo de corrente basicamente à região da amostra sob a sonda, o que configuraria uma espécie de polarização local. As figuras mostradas no artigo demonstram que a sonda montada foi sensível o suficiente para detectar impedâncias diferenciadas nos diversos tipos de superfícies heterogêneas produzidas. Anos mais tarde, Isaacs, juntamente com outros colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992; ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997) reconheceu que, embora esta tentativa tenha gerado qualitativamente bons resultados na detecção das diferentes imperfeições, a mesma falhava em confinar efetivamente a densidade de corrente sob a sonda, além da possibilidade de modificação das propriedades corrosivas do eletrólito devido ao uso da célula em camada fina. Nestes trabalhos posteriores foi reconhecido também que a configuração da célula dificultava o transporte de massa (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997)

Ainda em 1980, fazendo referência ao trabalho desenvolvido por Isaacs e Kendig (1980), Standish e Leidheiser (1980), utilizaram uma sonda de varredura para a investigar a presença e evolução de defeitos em revestimentos orgânicos aplicados sobre diversos substratos. A montagem consistia em apenas 02 eletrodos (ET e a sonda com um fio de Pt em seu interior), e a perturbação em potencial era aplicada na sonda. Os resultados experimentais mostram que utilizando esta montagem foi possível identificar os pontos mais vulneráveis à corrosão. Entretanto, apesar de neste trabalho ter sido empregada uma perturbação *ac* e uma microsonda, os resultados obtidos não podem ser classificados como impedância localizada, uma vez que nenhuma resposta em corrente foi registrada. O que os autores investigaram foi as propriedades dielétricas de diversas regiões da amostra através da aplicação de uma diferença de potencial entre a sonda (em contato direto com a superfície do ET revestido) e o ET. De acordo com a nossa interpretação, nas regiões defeituosas ocorria uma maior passagem de corrente levando a uma variação mais importante do potencial do ET que era registrado pelo *lock in*.

Depois do primeiro trabalho de Isaacs e Kendig (1980), somente em 1992 a LEIS foi novamente empregada para o estudo de aspectos locais associados à corrosão. Lillard, Moran e Isaacs (1992) apresentaram um sistema de cinco eletrodos: os três tradicionalmente empregados nas medidas de EIS globais e mais uma sonda com dois microeletrodos (bi-eletrodo), responsáveis por detectar a diferença de potencial *ac* nas proximidades da superfície do ET. Utilizando esta montagem, a impedância local foi obtida pela relação entre o potencial *ac* aplicado entre o ET o eletrodo de referência e a corrente local, calculada pela lei de Ohm a partir da diferença de potencial medida entre os dois microeletrodos, da separação entre os mesmos e da condutividade do eletrólito (ver materiais e métodos para a fórmula). Este sistema foi empregado no estudo de um eletrodo de trabalho homogêneo, permitindo a comparação dos resultados obtidos com a LEIS com aqueles da EIS tradicional, e de um outro eletrodo contendo uma heterogeneidade com localização e tamanho conhecidos. Foi verificado que os resultados obtidos com a LEIS sobre o eletrodo homogêneo reproduzia de maneira adequada a resposta obtida com a EIS, e que a nova técnica era capaz de caracterizar a resposta eletroquímica do defeito no eletrodo heterogêneo, o que não foi alcançado pela EIS. Nos resultados apresentados pelos autores foi verificado que, para o ET homogêneo (Al puro) a impedância local era maior no centro que na periferia o que, segundo eles, está de acordo com a distribuição de corrente primária de um eletrodo de disco plano isolado em um plano infinito (NEWMAN, 1966b). No artigo, os autores discutem a resolução da técnica (limitada pelo tamanho da sonda e pela distância entre a sonda e a superfície do ET), e também aspectos relativos aos erros que podem ser induzidos nos diagramas de LEIS pelo fato de que a sonda projetada só leva em conta a componente da corrente normal à superfície do ET.

Em 1995 Lillard juntamente com outros colaboradores (LILLARD *et al.*, 1995) utilizaram o sistema com cinco eletrodos já descrito no parágrafo anterior para investigar a ocorrência de falhas em revestimentos aplicados sobre latas de aço estanhado. Estudando uma região da amostra com duas falhas (um defeito artificial e uma região soldada) os autores verificaram, empregando a LEIS, nos modos mapeamento (LEIM) e por espectro (LEIS), que a impedância local na região da solda diminuía mais rapidamente que no defeito artificial, indicando uma deterioração mais rápida da resistência à corrosão, o que foi confirmado

posteriormente em análise por microscopia óptica das diferentes regiões, demonstrando que os resultados quantitativos gerados pela técnica se correlacionavam de maneira adequada com as modificações microestruturais. Por sua vez os diagramas de EIS identificaram a diminuição da impedância global da amostra sem, entretanto, ter sido possível associar em que região isto ocorria preferencialmente. Neste artigo os autores discutem os principais aspectos limitantes da LEIS que são: a resolução espacial (relacionada ao tamanho da sonda), a resolução temporal (tempo excessivo para obtenção de diagramas no modo mapeamento) e limite de frequência BF relativamente elevado (na casa da unidade de Hertz). Com relação a estes aspectos é possível afirmar que, com os desenvolvimentos atingidos pela técnica e pelos equipamentos, nos dias de hoje o único destes fatores que realmente persiste é o limite de frequência BF que ainda permanece relativamente elevado.

Em outro trabalho pioneiro desenvolvido com a LEIS, Annergren e colaboradores (ANNERGREN, THIERRY, ZOU, 1997) compararam os resultados obtidos com as técnicas locais e globais para a corrosão por pites de aços inoxidáveis. Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema de quatro eletrodos constituído pelo ET, um eletrodo de Pt funcionando como contra-eleto-rodo e como eletrodo de referência e uma sonda com dois microeletrodos como aquela empregada por Lillard e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992), sendo que com microeletrodos com menor diâmetro (cerca de 10 μm) para aumentar a resolução espacial. Utilizando um analisador de resposta em frequência (FRA) 1254 estes autores registraram simultaneamente as respostas de EIS e de LEIS. Para o eletrodo no estado passivo os autores observaram uma boa concordância entre os resultados de EIS e de LEIS. Já quando o eletrodo se encontrava polarizado anodicamente, foi verificado que a técnica local podia detectar a iniciação dos pites em seus períodos iniciais, e que a impedância medida localmente apresentava aspectos que concordavam com o comportamento observado para a dissolução de ligas Fe-Cr na região de dissolução ativa em meios contendo cloretos. Por sua vez os diagramas de EIS global apresentavam contribuições tanto das áreas ativas como passivas do ET. Entretanto, foi verificado que a estimativa do tamanho dos pites a partir dos resultados obtidos com a LEIS levava a uma superestimação do tamanho, quando comparado com a determinação realizada por microscopia, o que

foi atribuído à distância da sonda em relação à superfície do ET e também à distribuição da corrente *ac* durante a propagação do pite.

Zou, Thierry e Isaacs (1997), estudaram a resolução espacial de uma sonda (bi-eletrodo) para LEIS com microeletrodos com diâmetro da ordem de 10 μm . A estratégia adotada foi a de utilizar discos de Pt com geometria definida para aquisição dos dados experimentais, e comparar valores obtidos experimentalmente com soluções analíticas e simulações por computador das equações para a distribuição de corrente sobre eletrodos embutidos em um plano isolante. Foram avaliadas as soluções analíticas para os seguintes sistemas: fonte de corrente pontual, disco equipotencial e disco com densidade de corrente constante. No trabalho foram investigados os efeitos da distância (h) da sonda em relação à superfície do ET, e do distanciamento (d) entre os microeletrodos sobre a resolução espacial. Com relação a este último parâmetro, a resolução das equações analíticas mostrou que a maior sensibilidade das medidas ocorre quando a relação d/r_0 (raio do eletrodo de trabalho) se encontra entre 0,1 e 10 (distâncias muito pequenas causam uma variação linear, mas a sensibilidade é pequena, enquanto distâncias muito grandes entre os microeletrodos faz com que o sensor que se encontra mais longe da superfície funcione como um eletrodo de referência não exposto às variações de potencial). Para a determinação da resolução espacial os autores mostraram que a aplicação direta da lei de Ohm para o cálculo da corrente local só era válida quando a relação ($h + d \ll r_0$), por outro lado quando ($h + d > r_0$), os resultados experimentais foram semelhantes aos analíticos apenas quando as equações completas para as densidades de corrente em solução foram consideradas. A comparação dos resultados experimentais com os analíticos mostrou que a resolução espacial da sonda era entre 30 e 40 μm quando o microeletrodo inferior se encontrava o mais próximo possível da superfície do ET (distância máxima de aproximação de 25 μm por questões geométricas), e que a resolução espacial diminuía com o afastamento da sonda da superfície do ET. Apesar desta afirmação sobre a resolução espacial, no artigo não é apresentado nenhum resultado que mostre tal resolução.

Entre 1997 e 1999 Bayet e colaboradores publicaram três artigos onde medidas de LEIS foram realizadas a partir de uma adaptação realizada em um equipamento de SVET comercial (BAYET *et al.*, 1997, 1998 e 1999). Nestes artigos, diferentemente

dos anteriores, a sonda era composta por apenas um microeletrodo (o eletrodo vibratório do SVET), e foi definida uma impedância local calculada como uma relação apenas entre sinais locais, sendo que a corrente local era medida de acordo com o procedimento já descrito por Lillard e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992), e o potencial local era adquirido medindo a ddp entre a sonda do SVET quando a mesma se encontrava mais próxima à superfície do ET e o potencial do próprio ET (anos mais tarde esta impedância foi definida por Huang e colaboradores como sendo a impedância interfacial local (HUANG *et al.*, 2007b). O argumento utilizado pelos autores para esta nova metodologia para a medida da LEIS foi de que a distribuição de potencial nas proximidades de uma heterogeneidade presente na superfície do ET pode ser extremamente diferente daquela encontrada no seio da solução. Desta maneira, o potencial medido a uma grande distância da sonda (como o potencial global utilizado nos trabalhos anteriores) também reflete a contribuição de correntes circulando bem longe da área realmente investigada (Bayet *et al.*, 1997). Outra vantagem da montagem empregada, segundo os autores, é a possibilidade de medida das componentes radial e normal da corrente local, embora nenhum resultado tenha sido apresentado de impedância local utilizando a componente radial da corrente local. O sistema foi testado com uma *dummy cell* e com diferentes eletrodos, mostrando resultados adequados para a impedância local calculada a partir dos sinais puramente locais. Por sua vez a impedância local determinada a partir da relação entre o potencial global e a corrente local apresentou respostas estranhas, o que fez os autores alertarem contra esta metodologia de determinação da impedância local. Apesar de promissor, este tipo de montagem foi abandonado e, que seja de nosso conhecimento, não foram publicados mais artigos utilizando-a. Sendo os prováveis fatores o pesado tratamento matemático para a obtenção dos resultados e o processo de calibração do equipamento que, pela descrição apresentada nos artigos parece ser bastante trabalhosa. Posteriormente, diversos autores que utilizaram a LEIS mencionaram que o movimento convectivo da solução nas proximidades do ET, devido à vibração da sonda do SVET, torna este tipo de montagem inadequado. Tendo em vista que a espectroscopia de impedância eletroquímica local ainda era uma técnica nova, em 1999, Wittmann, Leggat e Taylor (1999), com a finalidade de avaliar a capacidade desta técnica em detectar mecanismos de degradação em

revestimentos, produziram amostras de metais revestidos, nas quais foram intencionalmente introduzidos defeitos químicos ou físicos. A resposta eletroquímica das diferentes regiões defeituosas foi avaliada por LEIM usando um sistema de cinco eletrodos como aquele desenvolvido por Lillard e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992) como inovação em relação a este trabalho inicial, os microeletrodos foram produzidos com fios de Ag sobre os quais era depositada uma camada de AgCl, de modo que os mesmos pudessem funcionar como microeletrodos de referência (Lillard havia utilizado microeletrodo de Ir-Pt com Pt depositada sobre as pontas dos microeletrodos). Inicialmente, os autores demonstraram que os diagramas obtidos por LEIS e EIS sobre os metais não revestidos eram semelhantes abaixo de 12 kHz. Para os revestimentos com defeitos intencionais, os autores mostram que a LEIM foi sensível aos defeitos introduzidos, e que a maior suscetibilidade destas regiões aos processos corrosivos foi detectada antes mesmo que qualquer sinal visível de corrosão fosse observado.

Ainda continuando com a cronologia do desenvolvimento e aplicação da LEIS, em 1999, Mierisch e colaboradores (MIERISCH *et al.*, 1999) aplicaram a LEIS, nos modos LEIS e LEIM, para estudar a degradação de revestimentos aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. Para isto os autores empregaram uma sonda desenvolvida no próprio laboratório (*home-made*) e que foi baseada naquela primeiramente descrita por Lillard e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992), porém com dois microeletrodos de referência de Ag/AgCl. Os resultados de impedância local indicaram a presença de dois tipos de defeitos (denominados pelos autores de bolhas (*blisters*) pretas e vermelhas) caracterizados por diferentes respostas eletroquímicas locais. Análises da solução contida no interior das “bolhas vermelhas” (que exibiam menores impedâncias) por eletroforese capilar indicaram a presença de íons de Al e de Mg, sendo que o depósito vermelho foi identificado como cobre redepositado, por outro lado na solução no interior das “bolhas pretas” foi identificada a presença de íons de Mn. Usando a técnica local os autores conseguiram identificar regiões com diferentes atividades eletroquímicas no interior das “bolhas vermelhas”. Através de análises por EDS foi verificado que as mesmas possuíam diferentes teores de cobre (maiores teores nas regiões mais ativas).

Posteriormente Mierisch e Taylor publicaram outro artigo (MIERISCH, TAYLOR, 2003) onde foram descritos os principais aspectos observados nos mapas de

impedância local (LEIM) obtidos sobre metais revestidos (o foco principal foi a liga AA 2024-T3), os quais foram discutidos em termos de possíveis fenômenos que poderiam gerar cada tipo de resposta identificada. Os autores argumentam que a correta interpretação dos fenômenos que possam originar os diferentes tipos de respostas observadas pode auxiliar de modo significativo à compreensão da sequência de eventos que leva à corrosão em metais revestidos. Aspectos como influência do posicionamento da sonda sobre a amostra, e deslocamento das frequências características de cada processo com o decorrer do tempo de ensaio são discutidos, entre outros, como possíveis fontes de falhas na interpretação dos resultados experimentais.

Com a finalidade de verificar se as variações observadas nos diagramas experimentais de LEIS estavam realmente relacionadas a fenômenos interfaciais reais e não a artefatos introduzidos por limitações na capacidade de detecção das variações de pequena magnitude no potencial interfacial local durante os processos de corrosão local, Mierisch, Taylor e Celli (2003), empregaram simulação pelo método dos elementos finitos para modelar a distribuição de potencial sobre um disco equipotencial, e comparam estes resultados com aqueles obtidos por LEIS sobre eletrodos de ouro com dimensões equivalentes àsquelas utilizadas nas simulações (o diâmetro do microeletrodo utilizado foi de 125 μm). Os resultados das simulações e os experimentais foram semelhantes, embora alguns aspectos, como os efeitos de borda previstos nas simulações, não tenham sido observados nos experimentos. As duas metodologias mostraram que discos de 35 μm de diâmetro podem ser detectados e que regiões ativas separadas por 35 μm também podiam ser resolvidas com o sistema experimental empregado.

Philippe, Walter e Lyon (2003) compararam resultados obtidos por EIS e LEIS sobre aço galvanizado revestido com poliéster. Estes autores empregaram um sistema de quatro eletrodos, e na montagem utilizada a sonda responsável por coletar o potencial *ac* local era constituída por uma ponta de Pt com aproximadamente 200 μm de diâmetro e por um anel de Pt posicionado 3 mm acima desta, sendo que a ponta mais próxima da superfície também era utilizada como eletrodo de referência. Comparando a evolução temporal dos parâmetros de circuitos equivalentes ajustados aos diagramas de EIS e de LEIS, com a sonda sendo posicionada diretamente sobre o defeito ou sobre uma região intacta do revestimento, os autores

sugerem que cada uma das constantes de tempo observadas nos diagramas globais possui contribuição tanto da região defeituosa como da região intacta do revestimento. Portanto o tratamento quantitativo habitual dos resultados de impedância global, que associa a constante de tempo AF apenas às propriedades do revestimento, não é completamente correto. Os autores argumentam ainda que a medida de potencial realizada por eles corresponde ao “verdadeiro potencial local” já que o eletrodo de referência encontrava-se posicionado nas proximidades da região a ser analisada.

Em 2003 Baril e colaboradores (BARIL *et al.*, 2003) utilizaram um aparelho comercial com cinco eletrodos (SL 1275) para estudar por LEIS o comportamento de impedância local de uma liga de Mg imersa em solução de Na_2SO_4 1 mM. Esta concentração foi escolhida porque, segundo os autores, otimiza a resolução das medidas locais. Os resultados mostraram que as dimensões da sonda empregada para realizar as medidas locais não possuía resolução espacial suficiente para diferenciar as atividades eletroquímicas associadas às regiões com diferentes microestrutura na liga, e que os diagramas obtidos por EIS e LEIS apresentavam formas semelhantes. Sob o ponto de vista qualitativo verificou-se que a impedância local do eletrodo diminuía do centro para a periferia, o que estava em concordância com o modelo de distribuição radial de corrente em um eletrodo de disco previsto por Newman (1966a). Por outro lado, após vários dias de imersão da liga no eletrólito teste mapas de LEIM mostraram que as medidas locais podiam determinar claramente a posição das regiões que estavam sofrendo corrosão por pites. Posicionando a sonda sobre estas regiões foi obtido um diagrama de impedância com forma completamente diferente dos anteriores, o qual foi ajustado por meio de um circuito equivalente cujo modelo físico era adaptado à interpretação do fenômeno de corrosão por pites.

No trabalho desenvolvido por Baril e colaboradores (BARIL *et al.*, 2003) foi verificado que a área do pite determinada a partir das medidas de LEIM era maior que a verificada quando da observação da superfície do ET por MEV. Isto foi explicado pelo posicionamento da sonda um pouco longe da superfície do ET e também pelo espalhamento da corrente nas bordas do pite (ANNERGREN, THIERRY, ZOU, 1997). Jorcin e colaboradores (JORCIN *et al.*, 2006b) também verificaram que a área delaminada sob um revestimento estimada a partir das medidas de LEIS era maior

que a determinada a partir da análise por MEV, os autores estimaram que o fator multiplicativo estava entre 2,1 e 2,5. Este mesmo autor, em outro trabalho com Hang e colaboradores (HANG et al., 2007), utilizou a LEIM para avaliar o comportamento local de um defeito artificial introduzido em um revestimento epóxi com e sem a adição de um modificante à base de argila modificada e que havia sido aplicado sobre aço carbono. Foi verificado que, apesar da área delaminada avaliada por LEIM ter sido aproximadamente a mesma para os dois revestimentos, a admitância (inverso da impedância) foi sempre mais baixa para o revestimento de epóxi modificado, o que foi explicado pelos autores como sendo devido à ação inibidora da argila modificada. Estes resultados apresentaram boa concordância com os obtidos por EIS, que haviam sido previamente apresentados no trabalho, e também com as análises por MEV, que mostraram a presença de um produto de corrosão aderente formado na área delaminada sob o revestimento modificado.

Em outro trabalho publicado por Jorcín (JORCÍN *et al.*, 2006a), a LEIS foi utilizada para estudar a resposta do tipo CPE (elemento em fase constante – *constant phase element*) de eletrodos de Al puro e de uma liga de Mg. Este tipo de desvio do comportamento ideal é comum em experimentos de EIS, e deve-se à distribuição das constantes de tempo. Inicialmente os autores apresentam uma breve revisão de literatura, muito interessante, a respeito das diversas origens para os comportamentos do tipo CPE e suas interpretações. A partir deste levantamento foram propostos dois tipos de distribuições que podiam dar origem ao comportamento do tipo CPE: bi-dimensionais (2D), resultantes da distribuição de corrente e/ou potencial ao longo da superfície do eletrodo ou de reações de adsorção superficial com cinética lenta, e tri-dimensionais (3D), resultantes de efeitos normais à superfície do eletrodo, tais como rugosidade, porosidade e composição variável de revestimentos. No caso da distribuição do tipo 2D, embora os diagramas de EIS apresentem resposta do tipo CPE, os diagramas de LEIS devem apresentar respostas ideais, embora as mesmas possam variar segundo o posicionamento do bi-eletrodo sobre a superfície do ET. Por sua vez, nas distribuições 3D, os diagramas locais devem apresentar respostas do tipo CPE idênticas em todas as regiões do eletrodo. Para desenvolver o estudo os autores obtiveram diagramas globais para os dois eletrodos, tendo os mesmos exibidos comportamentos do tipo CPE na região de altas frequências. Em seguida diagramas

de LEIS foram obtidos deslocando radialmente a sonda do centro para a periferia do eletrodo. No caso da liga de Mg os diagramas de LEIS apresentaram como resposta comportamento puramente capacitivo (α da CPE = 1), porém a resistência variou ao longo do raio do eletrodo. Desta maneira a resposta de EIS observada deve-se a uma distribuição do tipo 2D. Já para o estudo desenvolvido sobre o Al puro os diagramas locais mostraram comportamento do tipo CPE porém com Q (parâmetro da CPE) e R (resistência do arco capacitivo AF) variando sistematicamente com a posição radial da sonda. Este comportamento foi atribuído à distribuição de corrente e potencial em eletrodos de disco, ou seja, a fatores geométricos e não a fatores microestruturais. A partir dos resultados de LEIS os autores propõem que o comportamento do tipo CPE exibido pelo Al puro se deve a uma distribuição 2D da impedância local, cada uma exibindo um caráter 3D, associado a heterogeneidades na camada de óxido de Al.

Contribuições muito importantes para a interpretação dos resultados de LEIS foram apresentadas por Huang e colaboradores. Partindo do princípio de que a geometria de um eletrodo frequentemente limita a distribuição de potencial e de densidade de corrente no eletrólito adjacente ao mesmo (HUANG *et al.* 2007b) e do fato de que as distribuições de potencial e de corrente induzidas pela geometria do eletrodo causam dispersões de frequência que distorcem as respostas de impedância, os autores realizaram simulações para explorar o papel destas distribuições induzidas pela geometria do eletrodo (um disco plano isolado por um plano infinito) sobre as respostas de impedância global e local de um eletrodo idealmente polarizado (HUANG *et al.* 2007b), de um eletrodo bloqueado (*blocking electrode*) apresentando resposta de CPE local (HUANG *et al.*, 2007a) e de um eletrodo exibindo reações faradaicas (HUANG *et al.*, 2007c)

No primeiro artigo da série (HUANG *et al.* 2007b) os autores criaram uma sistematização para a nomenclatura dos diferentes tipos de impedância local e introduziram o conceito de impedância ôhmica global e local. Assim, a **impedância local** foi definida como uma relação entre o potencial do ET medido relativamente a um eletrodo de referência situado longe de sua superfície e a corrente local (esta definição corresponde àquela apresentada inicialmente por Lillard e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992), a **impedância interfacial local** que é determinada a partir da relação entre o potencial do ET determinado em relação a

um eletrodo de referência posicionado no limite externo da dupla camada difusa e a corrente local (esta definição envolve duas quantidades determinadas localmente e é semelhante à sugerida por Bayet e colaboradores (BAYET *et al.*, 1997), com a diferença de que o posicionamento do eletrodo de referência para a determinação do potencial local foi definido precisamente), e a **impedância interfacial local** que é determinada a partir de uma relação entre a diferença de potencial entre um eletrodo de referência situado no limite externo da dupla camada difusa e outro eletrodo de referência colocado longe do eletrodo de trabalho (idealmente no infinito) e a corrente local, sendo que este último tipo de impedância local pode ser calculado a partir da diferença entre a impedância local e a impedância interfacial local. Com relação à impedância ôhmica os autores escrevem em um dos artigos que “a representação de uma impedância ôhmica como um número complexo representa um diferencial das práticas padrão, e representa uma contribuição maior do presente trabalho” (HUANG *et al.*, 2007c). De fato, é geralmente aceito que a contribuição ôhmica para a impedância, associada a resistência do eletrólito, é uma componente puramente real, a introdução do conceito de que esta componente pode ter um comportamento complexo apresentou um grande avanço na interpretação das respostas de LEIS, já que, respostas em altas frequências que eram encaradas como artefatos passaram a ser interpretadas fisicamente pelos pesquisadores, como será visto adiante.

Os resultados das simulações realizadas por Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c) mostraram que a impedância ôhmica local apresentava resposta complexa apenas na faixa de frequência afetada pela distribuição de corrente e de potencial induzida pela geometria do eletrodo (região AF). Além do mais a forma e frequências características dos diferentes arcos variavam com a posição radial sobre o ET, o que demonstra a existência de diferenças na reatividade do eletrodo. Comparando os resultados obtidos nos três trabalhos para este tipo de impedância local, os autores concluíram que, como os diagramas apresentaram forma e comportamento similares para os três tipos de eletrodo, mesmo os resultados AF (arcos indutivos) obtidos com o eletrodo exibindo reações faradaicas (o sistema mais complexo investigado) só podiam ser atribuídos à contribuição ôhmica do eletrólito (HUANG *et al.*, 2007c).

No que diz respeito à impedância local, Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c) verificaram que, na região AF, os diagramas apresentavam resposta indutiva, que também era dependente do posicionamento radial sobre o ET. Como os resultados das simulações para a impedância interfacial local não apresentaram este tipo de contribuição nesta mesma região de frequências, e levando em consideração que a impedância ôhmica local pode ser calculada a partir da diferença entre a impedância local e a interfacial local, os autores concluíram que este comportamento indutivo em alta frequência deve-se à contribuição ôhmica sobre a resposta de impedância local.

As simulações realizadas por Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c) mostraram ainda que a distribuição de potencial e de corrente induzida pela geometria do eletrodo, além de causar dispersão de frequências nos resultados das diferentes impedâncias locais (diagramas variaram com a posição radial), influenciava também as respostas de impedância global dos três tipos de sistemas investigados, os quais, em AF, apresentaram desvio do comportamento ideal previsto pela teoria para cada um deles.

Além da introdução do conceito de impedância ôhmica local, os trabalhos publicados por Huang e colaboradores apresentaram outra importante contribuição para a interpretação dos resultados de LEIS ao mostrarem claramente que a impedância local (como definida por estes autores) apresentava comportamento indutivo na região AF devido à influência da impedância ôhmica local. Lillard, Moran e Isaacs (1992) no trabalho pioneiro onde a sonda com os dois microeletrodos (bi-eletrodo) foi utilizada para medir a corrente local, já haviam verificado que os diagramas de LEIS apresentavam um “mergulho” na região em altas frequências, que foi mencionado mas não foi explicado pelos autores em virtude de não compreenderem esta resposta. No intervalo decorrido entre esta publicação (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992) e aquelas de Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c), que seja de nosso conhecimento, a existência deste arco AF não foi mencionada nos trabalhos científicos que empregaram a LEIS. Entretanto a partir da interpretação Huang e colaboradores, como será verificado a seguir, este tipo de resposta passou a ser aceito como sendo inerente ao comportamento de impedância local.

Em 2007 Frateur e colaboradores (FRATEUR *et al.*, 2007) exploraram, através de simulações e por meio de experimentos, o efeito do posicionamento do bi-eletrodo sobre as medidas de impedância local. A parte experimental do trabalho foi desenvolvida utilizando um ET de aço inoxidável imerso em uma solução pouco concentrada em sulfato e cloreto. Os resultados das simulações para um eletrodo bloqueado (*blocking electrode*) mostraram que o afastamento do bi-eletrodo da superfície do ET provocava uma variação na região AF dos diagramas de impedância local: de uma maneira geral o aumento desta distância diminuía as dimensões do arco indutivo AF, o qual também era influenciado pela posição radial da sonda (resposta indutiva menos evidente quando a sonda era posicionada nas posições periféricas do ET, o que está de acordo com os trabalhos de Huang e colaboradores discutidos anteriormente neste item. Porém em algumas posições periféricas foi verificado que o comportamento indutivo AF apresentou-se completamente ausente quando a sonda estava longe da superfície). Por sua vez, no que se refere à região BF foi observado que o distanciamento da sonda provocava um aumento da impedância local (consequência da menor corrente detectada). Nesta região de frequências, os diagramas apresentavam um comportamento puramente capacitivo, com a componente real da impedância local tendendo para um valor assintótico no limite BF dos diagramas. Qualitativamente respostas semelhantes foram obtidas nas simulações realizadas com sistemas exibindo comportamento do tipo CPE: forte influência do posicionamento da sonda (afastamento da superfície e posicionamento radial) sobre a região AF dos diagramas de impedância local, e comportamento CPE ideal na região BF com aumento da impedância com o distanciamento. Sob o ponto de vista teórico, os resultados das simulações mostram que a dispersão de frequência observada na região em altas frequências, bem como a contribuição imaginária para a impedância ôhmica, deve-se à distribuição de potencial e de corrente sobre a superfície do ET induzida pela geometria, uma vez que os dois sistemas simulados não apresentam reações faradaicas. Os resultados das simulações para a impedância interfacial local mostraram que a mesma não exibia comportamento indutivo AF, já com relação à impedância ôhmica local observou-se que o diâmetro do arco indutivo diminuía com o afastamento do eletrodo da superfície. Os resultados experimentais obtidos com o eletrodo de aço inoxidável apresentaram completa concordância com as simulações. Um aspecto importante observado neste trabalho foi que, tanto nas simulações

como nos resultados experimentais, não se observou uma diminuição sistemática da impedância local quando a sonda foi deslocada do centro para a periferia do eletrodo (comportamento esperado devido à maior acessibilidade do eletrólito às regiões periféricas), este tipo de resposta foi atribuído à contribuição não desprezível da componente radial da corrente local sobre a resposta de impedância local, sendo que esta componente não é detectada com a geometria da sonda utilizada.

Em trabalho publicado em 2008 Frateur e colaboradores (FRATEUR *et al.*, 2008) utilizaram um “*recessed electrode*” (eletrodo colocado no fundo de um poço – em tradução livre) para avaliar de modo conclusivo o efeito da distribuição de potencial e de corrente induzida pela geometria do eletrodo sobre os diagramas de LEIS. Segundo os autores, com este tipo de geometria de célula a distribuição primária de corrente e potencial sobre a superfície do eletrodo é uniforme. Tal geometria foi conseguida fixando-se diretamente sobre a superfície do ET um tubo cilíndrico, de modo a evitar o efeito do plano isolante sobre a distribuição de potencial e corrente nas proximidades da superfície do eletrodo, maiores detalhes sobre a construção da célula podem ser encontrados no trabalho mencionado. Os resultados das simulações mostraram que para alcançar uma distribuição uniforme de potencial e de corrente, de modo a eliminar a dispersão de frequência na região de altas frequências induzida pela geometria é necessário que a altura da parede da célula do “*recessed electrode*” seja de no mínimo duas vezes o diâmetro do ET. No desenvolvimento do trabalho foi demonstrado também que o aumento da distância entre a sonda e a superfície do eletrodo diminui a dispersão de frequência observada na região AF nos diagramas de LEIS, presumivelmente devido a uma menor contribuição da impedância ôhmica local.

Lima-Neto e colaboradores (de LIMA-NETO *et al.*, 2008) empregaram a LEIS para estudar a sensitização de um aço inoxidável 304 submetido a um processo de soldagem. Dois tipos de amostras foram produzidas: uma cuja energia empregada na soldagem não era suficiente para provocar a sensitização e outra amostra soldada e sensitizada. Os diagramas de LEIS apresentaram um arco capacitivo em AF (cuja origem não foi explicada pelos autores), seguido por um arco indutivo, atribuído ao acoplamento galvânico entre as regiões catódicas e anódicas da solda, que, segundo a interpretação apresentada, provocaria uma distribuição particular de potencial e de corrente responsável por esta resposta, seguido de um arco

capacitivo BF. Foi demonstrado que o módulo da LEIS em BF diminuía na região sensitizada e que esta diminuição acompanhava as variações de microestruturais previamente documentadas para esta região.

Usando uma sonda (bi-eletrodo) com maior poder de resolução que a empregada por Baril e colaboradores (BARIL *et al.*, 2003), Galícia e colaboradores (GALÍCIA *et al.*, 2009) empregaram a LEIS para investigar a corrosão da liga de Mg AZ91 em meio de sulfato. Os autores focaram a investigação na determinação da reatividade das fases α e β que coexistem na microestrutura desta liga, sendo que a segunda é mais rica em Al que a primeira. Inicialmente o sistema de LEIS foi testado sobre o Mg puro, e foi verificado que as respostas obtidas eram muito semelhantes (tanto na forma dos diagramas como na magnitude) àquelas obtidas com a EIS, mostrando resposta adequada para o sistema local. Na investigação realizada sobre a liga foi verificado que quando o bi-eletrodo era posicionado sobre a fase β os diagramas de LEIS apresentavam maiores impedâncias que quando o mesmo era posicionado sobre a fase α , indicando maior resistência à corrosão da primeira, embora os diagramas locais apresentassem o mesmo formato, indicando mecanismos de corrosão semelhantes. Foi realizado também mapeamento da superfície da liga por impedância local a uma frequência fixa de 100 Hz (100 Hz), o mapa de reatividade obtido estava em perfeito acordo com as micrografias do material, confirmando o elevado poder de resolução do sistema empregado.

Jorcín e colaboradores (JORCIN *et al.*, 2009) realizaram uma comparação entre resultados de impedâncias locais obtidos com a LEIS e utilizando um microcapilar. Os ensaios foram realizados com aço 316L em solução de NaCl na faixa de concentração entre 1 e 100 mM, já que os resultados de LEIS possuem melhor resolução em soluções menos concentradas e os com microcapilar precisam de meios com elevada condutividade. A escolha do material deveu-se à boa resistência à corrosão e à homogeneidade microestrutural. A análise dos resultados obtidos com as duas técnicas foi realizada comparando com diagramas de EIS global, que serviram de referência. Os diagramas de impedância obtidos com a LEIS mostraram apenas um arco capacitivo além do arco indutivo em AF, que foi atribuído à influência da impedância ôhmica sobre a resposta de impedância local, conforme sugerido na série de artigos de Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c) já discutidos anteriormente nesta revisão, e que diminuía à medida que o bi-

eletrodo era deslocado para a periferia do ET. Valores mais elevados de impedância local foram encontrados na periferia do eletrodo quando comparado com o centro, contrariando as previsões teóricas, o que foi atribuído pelos autores ao fato de que apenas a corrente axial (normal à superfície) é medida pela sonda. No que se refere aos diagramas obtidos com o microcapilar a resposta foi apenas capacitiva com mais de uma constante de tempo na faixa de frequência investigada. A comparação entre os resultados das duas técnicas locais mostrou uma sobreposição dos diagramas em uma faixa de frequência relativamente grande para os ensaios realizados na solução mais concentrada, já no meio menos concentrado, a resposta em AF foi extremamente dependente da técnica e a faixa de frequência onde houve sobreposição foi bastante reduzida. Os autores ajustaram os resultados experimentais a um circuito equivalente não usual onde a parte AF foi associada ao resultado de cada técnica específica e não à resposta eletroquímica do material. Os autores concluem que a técnica do microcapilar é inadequada para medidas em meios de baixa condutividade, devido ao forte efeito de queda ôhmica, porém podem ser uma boa alternativa à LEIS em meios de elevada condutividade, onde o limite de frequência BF é relativamente elevado.

Dando seguimento aos trabalhos teóricos iniciados por Huang e colaboradores (HUANG *et al.* 2007a, 2007b, 2007c), Wu e colaboradores (WU *et al.*, 2009b) investigaram, por meio de simulações, se dispersões de frequência induzidas pela geometria do ET também poderiam influenciar a resposta de impedância em BF para mecanismos reacionais mais complexos, ao considerar uma reação eletroquímica com intermediário adsorvido. Seguindo os trabalhos originais a geometria adotada foi a de disco plano embutido em um plano infinito. Os resultados das simulações mostraram que, para este sistema mais complexo, os diagramas de EIS apresentam dois arcos que são distorcidos por efeitos induzidos pela geometria do eletrodo, o que foi também verificado para as impedâncias locais (os diagramas de impedância variaram conforme a posição radial, inclusive com respostas capacitivas BF tornando-se indutivas, indicando uma variação de reatividade induzida pela geometria). No que se refere às formas dos diagramas locais, foi verificado que a simulação para a impedância interfacial local resultou em diagramas com comportamento ideal, enquanto os diagramas de impedância local apresentaram distorções em toda a faixa de frequência investigada, o que foi

atribuído ao efeito da impedância ôhmica local, que, para este sistema, também apresenta comportamento complexo em BF. Os efeitos induzidos pela geometria na região BF foram atribuídos à distribuição radial da concentração do intermediário adsorvido à superfície, a qual depende do potencial local. Simulações realizadas para uma geometria de célula do tipo “*recessed electrode*” (eletrodo colocado no fundo de um poço – em tradução livre) mostraram comportamento ideal para os diagramas simulados, o que, segundo os autores, prova que as distorções observadas nas simulações com o eletrodo de disco plano não podem ser atribuídas a artefatos dos cálculos, pois, de acordo com Frateur e colaboradores (FRATEUR *et al.*, 2008) este tipo de geometria de eletrodo resulta em uma distribuição primária uniforme de potencial, eliminando, portanto, os efeitos geométricos.

Em trabalho posterior, publicado no mesmo ano, o mesmo grupo de pesquisadores (WU *et al.*, 2009a) testaram o modelo descrito no parágrafo anterior para um eletrodo de Fe em meio de ácido sulfúrico sob condição de polarização anódica. Foram obtidos diagramas experimentais e também simulados baseados em um modelo simplificado para a dissolução do Fe envolvendo um intermediário adsorvido. De acordo com os autores, a comparação qualitativa entre as impedâncias locais experimentais e calculadas forneceu um apoio significativo para os resultados publicados anteriormente (WU *et al.*, 2009b), e os resultados experimentais mostraram uma distribuição das impedâncias locais causadas pela distribuição não uniforme de corrente e potencial devida à geometria do eletrodo mesmo na região BF, que se reflete em uma resposta complexa da impedância ôhmica local nesta região de frequências. Discrepâncias entre os resultados experimentais e os simulados foram atribuídas à dissolução do eletrodo de Fe durante as medidas experimentais, que aumentava a distância entre o bi-eletrodo e a superfície do ET, e ao fato de que as simulações são realizadas tomando como base a superfície do ET, enquanto os resultados experimentais locais são adquiridos, necessariamente, a uma pequena distância da superfície do ET.

Recentemente Huang e colaboradores (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online) publicaram uma revisão sobre a técnica de LEIS. No trabalho é apresentado um histórico do desenvolvimento da técnica, com referências aos trabalhos mais importantes publicados, descreve-se brevemente os equipamentos necessários e também é apresentado um sumário da nomenclatura utilizada e das

fundamentações matemáticas. O trabalho ainda apresenta um exemplo prático onde os principais aspectos dos diagramas locais são apresentados e discutidos. Como novidade em relação aos trabalhos anteriormente publicados nesta revisão, é apresentada uma breve e clara discussão sobre dois aspectos muito importantes para o desenvolvimento da LEIS: resolução espacial e limitações para as medidas da diferença de potencial em função da distância de separação entre as duas pontas do bi-eletrodo. Nesta tese estes dois aspectos serão abordados no capítulo de materiais e métodos (item 4.2.4.9).

3.7.1. Utilização de eletrodos modelos nos estudos de corrosão por pares galvânicos

Um dos principais aspectos a serem discutidos no presente estudo é o emprego de eletrodos modelos formados pela liga de Al 7475-T761 e o cobre puro visando simular o efeito galvânico da presença de IMs ricos neste último metal, e que são mais nobres que a matriz da liga, na corrosão da liga. A idéia não é nova e já vem sendo utilizada por outros autores em estudos envolvendo a corrosão localizada de ligas de Al de elevada resistência mecânica e também em estudos envolvendo a LEIS.

O primeiro destes trabalhos está na gênese da LEIS e remonta a 1992 quando Lillard, Moran e Isaacs (1992) apresentaram pela primeira vez o sistema de cinco eletrodos (três utilizados nas medidas clássicas de eletroquímica e o bieletrodo constituído pelos dois microeletrodos) que atualmente é o mais utilizado para a realização das medidas de locais. No mesmo os autores utilizaram um par galvânico Al/Mo e verificaram que o sistema empregado conseguia distinguir adequadamente a resposta de impedância dos dois metais, e também determinar a posição de um eletrodo relativo ao outro quando a técnica era empregada no modo LEIM. Devido à importância deste trabalho para o desenvolvimento da técnica o mesmo já foi discutido no item precedente, e não será abordado novamente.

No que diz respeito às ligas de Al, eletrodos modelos têm sido empregados para simular a corrosão galvânica que ocorre na interface entre a matriz e IMs pelos grupos e pesquisa do LISE e do CIRIMAT (JORCIN *et al.*, 2008; LACROIX *et al.*,

2009; BLANC *et al.*, 2010) com abordagens experimentais ou de simulação. Em todos os trabalhos foram utilizados metais puros para a construção do eletrodo modelo, e, na parte de simulação, deu-se grande importância ao cálculo da distribuição de corrente e de potencial sobre os dois metais do par. A Figura 3.2, apresenta um exemplo deste tipo de eletrodo modelo, que neste caso é composto por Al puro/Cu puro.

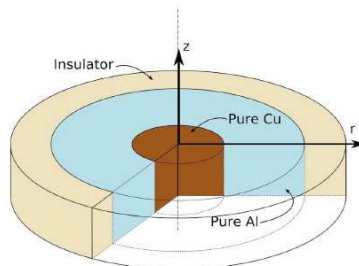


Figura. 3.2 – Eletrodo modelo Al puro /Cu puro (JORCIN *et al.*, 2008)

Jorcin e colaboradores (JORCIN *et al.*, 2008) construíram um eletrodo modelo entre o Al e o cobre puros (10:1) para estudar a corrosão galvânica entre estes dois metais em meio de Na_2SO_4 1 mM. Os estudos foram realizados por simulação da distribuição de potencial e de corrente na superfície dos dois eletrodos, por observações microscópicas (óptica e MEV) e também por medidas de potenciais locais utilizando um microeletrodo de referência. A partir das condições de contorno adotadas, que foram determinadas a partir de medidas experimentais realizadas com cada um dos metais individualmente, os resultados das simulações mostraram que tanto a distribuição de potencial como de corrente apresentavam comportamentos particulares (com variações bruscas) exatamente na interface entre os dois metais. As observações microscópicas após exposição ao eletrólito teste mostraram uma corrosão concentrada apenas na interface entre os dois metais, com formação de fresta, e também a deposição de cobre sobre a superfície do Al. A partir dos resultados obtidos os autores propuseram um mecanismo de corrosão para o par galvânico onde a alcalinização local do eletrólito na interface entre os dois metais tem um papel importante para a aceleração da corrosão do Al, enquanto a formação da fresta contribui para a corrosão do cobre devido as condições particulares da solução no interior da célula oclusa (este cobre se deposita sobre o

Al). Foi verificado também que a distribuição experimental de potencial sobre os dois metais encontra-se em bom acordo com os resultados das simulações.

Um eletrodo modelo composto por Al/Mg (os dois metais puros) foi utilizado por Lacroix e colaboradores (Lacroix *et al.* JECS 156(8) (2009) C259) para modelar a etapa inicial da corrosão dos IMs Al-Cu-Mg presentes na microestrutura liga 2024-T3, que, segundo os autores, ocorre através da oxidação do Mg (no par o Mg representa o IM e o Al a matriz da liga). Inicialmente simulações foram realizadas para determinar a distribuição de potencial e de corrente na superfície dos dois metais e a uma pequena distância desta (500 μm). A distribuição de potencial se mostrou constante sobre o Mg, sofreu uma grande diminuição logo após a interface Al/Mg, passando por um mínimo e depois aumentando ligeiramente na interface Al/resina. No que concerne à distribuição de corrente, a componente normal varia ao longo do raio do eletrodo de Mg e permanece quase constante sobre o Al, já a componente radial, que está relacionada com a distribuição de potencial na superfície do eletrodo, apresentou-se constante e igual a zero sobre o Mg, enquanto sobre o Al, devido à variação do potencial ao longo do raio do eletrodo, houve uma grande variação desta componente da corrente com um aumento importante na interface Al/Mg. Com relação aos processos de corrosão, verificou-se que o Mg atua como anodo e que ocorre uma atividade eletroquímica particularmente intensa na interface entre os dois metais. Este processo, no período inicial da imersão, leva à uma corrosão generalizada do Mg e a uma corrosão uniforme do Al nas proximidades da interface, porém, com o aumento do tempo de ensaio, o aumento generalizado do pH da solução, devido tanto às reações catódica como à corrosão do Mg, leva a uma lenta corrosão do Al em toda a superfície com a formação de pequenos pites superficiais. Observações realizadas por LEIM mostraram elevada admitância na interface Al/Mg e valores quase iguais deste parâmetro na superfície dos dois metais, confirmando que a camada passiva formada sobre o Al é pouco protetora.

Eletrodos modelo Al/Cu (10:1) (Al anodo) e Al/Mg (10:1) (Al catodo) foram usados por Blanc e colaboradores (BLANC *et al.*, 2010) para investigar os parâmetros que contribuem para o aparecimento do comportamento indutivo AF nos diagramas de LEIS, com enfoque específico na distribuição de potencial e de corrente. Os resultados das simulações de distribuição de potencial na superfície dos dois

eletrodos modelos mostraram que a distribuição de potencial era uniforme no Cu e no Mg e não uniforme no Al. No que concerne à distribuição de corrente, a componente radial era uniforme sobre o Cu e o Mg e não uniforme sobre o Al, já a componente normal era uniforme sobre o Al e não uniforme sobre o Cu e o Mg. Medidas de impedância local foram realizadas deslocando radialmente o bi-eletródo sobre os eletrodos modelos, mantendo fixa a distância para o ET. No que concerne à resposta do arco indutivo AF (atribuído à impedância ôhmica local, e foco do trabalho desenvolvido) foi verificado que o mesmo não variava com a posição radial do bi-eletródo quando a componente radial da corrente sobre o eletródo era zero (eletrodos de Cu e Mg), por sua vez este arco apresentou distribuição de constante de tempo em função da posição radial quando a componente radial da corrente era diferente de zero (eletródo de Al). As simulações numéricas para os pares galvânicos mostraram que, em AF (onde o arco indutivo aparece), a distribuição de potencial aponta para uma distribuição primária, estando coerente com o modelo desenvolvido por Newman, e depende do diâmetro do diâmetro do ET, e mostraram tendência semelhante à observada experimentalmente para o comportamento do arco indutivo AF. A partir destes resultados os autores concluem que o caráter complexo da impedância ôhmica também pode ser atribuído parcialmente à presença de uma componente radial na corrente local no exterior da dupla camada difusa. Resultados simulados para uma célula do tipo “*recessed electrode*” (eletródo em fundo do poço), que, em certas condições, elimina as distribuições de corrente e potencial induzidas pela geometria, mostraram que quando o bi-eletródo era posicionado a uma determinada distância do ET a impedância ôhmica local tendia para um número real e passava a ser independente da posição radial, confirmando o fato de que a resposta AF é dominada apenas pela geometria do eletródo. Os autores concluíram que a impedância ôhmica local era função da posição radial quando existe uma contribuição radial para a corrente local, caso esta contribuição não exista não ocorre esta dependência e a impedância ôhmica local passa a ser constante em função da posição radial. Eliminando as distribuições de corrente e potencial induzidas pela geometria, elimina-se o caráter complexo da impedância ôhmica local.

Os resultados apresentados na literatura mostram que o emprego de eletrodos modelo é útil para o estudo e compreensão dos processos que ocorrem na interface

entre uma liga e fases intermetálicas. Porém, em nenhum dos trabalhos revisados o efeito do acoplamento galvânico foi analisado sobre a impedância local e a interfacial local, além do mais o uso da própria liga de Al para construir o par galvânico se constitui em um diferencial do presente trabalho em relação aos que já foram publicados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Liga de alumínio

Neste trabalho, de chapas comerciais da liga de alumínio 7475-T761 (uma liga Al-Zn-Mg-Cu), com espessuras entre 2 e 3 mm foram extraídas amostras para a execução dos ensaios. Na Tabela 4.1 consta a composição nominal da liga. É possível verificar um teor de Zn expressivo e teores importantes de Mg e Cu.

Tabela 4.1: Composição nominal da liga de alumínio 7475-T761 (CHANDLER, 1996, p. 241)

Teor % (m/m)	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Mn	Ti	Al
Mín.	5,2	1,9	1,2	0,18	0,12 máx	0,06 máx	0,06 máx	bal.
-	-	-	-	-				
Máx.	6,2	2,6	1,9	0,25				

Já a Tabela 4.2 apresenta as etapas dos tratamentos térmicos às quais a liga é submetida, juntamente com o valor de resistência à tração nominal.

Tabela 4.2: Etapas dos tratamentos térmicos e resistências à tração nominal da liga 7475-T761 (CHANDLER, 1996, p. 241)

Liga	Tratamento térmico	Resistência à tração (MPa)
7475- T761	Solubilização a 480°C, seguido de envelhecimento artificial sequencial à 120°C (3 h), e à 165°C (10h)	490

4.1.2. Outros materiais

Como materiais comparativos, em algumas condições, foram realizados ensaios com cobre eletrolítico (pureza de 99,99%) ou com grafite vítreo.

4.1.3. Eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu

Com a finalidade de estudar a atividade eletroquímica desenvolvida entre a liga de alumínio 7475-T761 e os intermetálicos (IMs) ricos em cobre presentes em sua microestrutura, eletrodos modelos da liga Al 7475-T761/Cu foram construídos, os quais foram baseados em idéia similar empregada em trabalho de Jorcin *et al.* (2008), onde um eletrodo modelo Al puro/Cu foi construído com o objetivo de simular o par galvânico Al/IMs ricos em cobre presentes na microestrutura das ligas de Al de elevada resistência mecânica. No presente estudo, o eletrodo modelo foi construído utilizando uma liga de Al comercial, visando aproximar ainda mais o sistema daqueles encontrados na prática.

Para a construção dos eletrodos foram utilizadas seções circulares, extraídas de tarugos de cobre, com dois diâmetros diferentes. Estes eram submetidos, por ação mecânica, ao encaixe nas amostras da liga 7475-T761, que, em sua parte central, já possuíam uma abertura circular com diâmetro igual ao diâmetro do cobre. Em seguida, as amostras eram lixadas até atingir-se uma uniformidade de relevo entre a liga 7475 e o Cu, visto que esta não era a situação inicial na superfície após a ação mecânica de encaixe. A Figura 4.1 apresenta uma imagem de elétrons secundários (SE) obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da interface Al/Cu de uma das amostras. Verifica-se que os dois metais estão bem unidos, com ausência de frestas na interface.

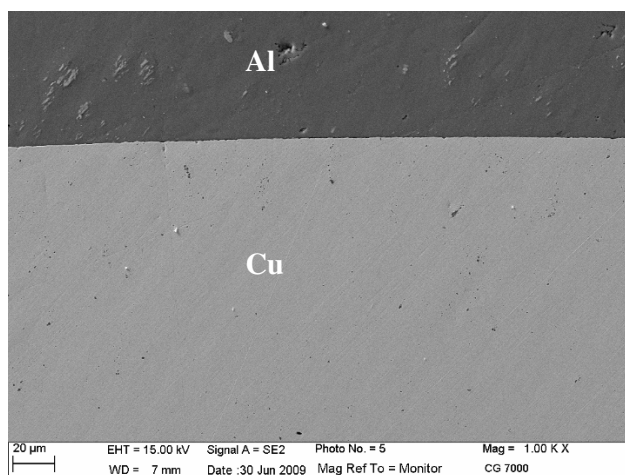


Figura 4.1: Imagem obtida em MEV (elétrons secundários), com aumento de 1000 vezes, mostrando a interface Al/Cu de um eletrodo modelo.

Foram produzidos eletrodos modelo com dois diâmetros diferentes para a inserção central de cobre: 5 mm (Figura 4.2(a)) e 11 mm (Figura 4.2(b)). Nos dois casos o diâmetro total do eletrodo modelo foi de 20 mm, sendo, portanto, variada a relação de área Al/Cu de modo abordar em termos geométricos o efeito da corrosão galvânica nestes sistemas, o que também é um diferencial em relação ao trabalho desenvolvido por Jorcin *et al.* (2008) que utilizou somente uma relação de área Al/Cu. A relação de área Al 7475/Cu no eletrodo modelo apresentado na Figura 4.2(a) é de 9, já no eletrodo modelo apresentado na Figura 4.2(b) esta relação era de apenas 0,7 (cerca de 13 vezes menor).

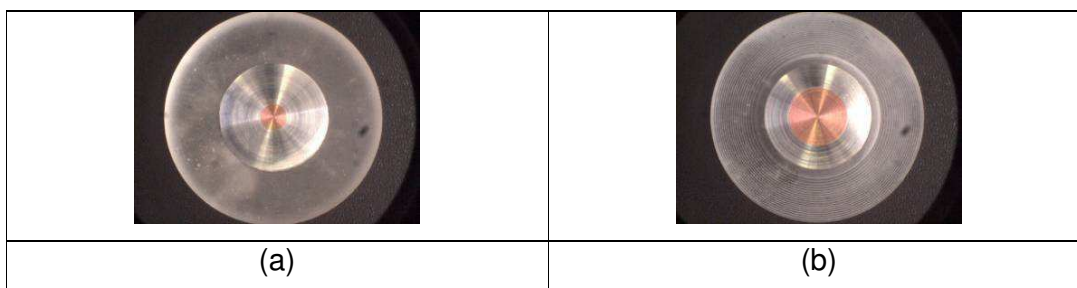


Figura 4.2: Fotografias dos eletrodos modelo Al 7475-T761/Cu, com o diâmetro do Cu de 5 mm (a) e 11 mm (b)

Terminada a preparação, os eletrodos foram embutidos em resina epóxi e lixados seguindo o procedimento descrito no item métodos, inclusive com a proteção das bordas com a utilização de resina cataforética para evitar a ocorrência de frestas na interface metal/resina.

4.1.4. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico de pureza e água destilada. No geral, para os ensaios eletroquímicos, foram utilizadas soluções de:

- Na_2SO_4 1, 10 e 100 mol L^{-1} ;
- ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$,

4.2. Métodos

4.2.1. Tratamento de superfície

O tratamento superficial consistiu em lixamento com lixas de carbetto de silício (400, 600, 1200 e P4000), seguido de polimento com pasta de diamante até 1 μ m, sempre com lavagem abundante com água destilada e álcool entre cada etapa. Após o passo de polimento final as amostras eram lavadas abundantemente com água destilada e álcool, secas em jato de ar quente e montadas na célula eletroquímica para ensaio.

4.2.2. Caracterização microestrutural por MEV/EDS

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando equipamentos da marca Philips, modelo XL-30 ou LEICA, modelo S 440. A tensão de aceleração utilizada para a obtenção das imagens foi de 15 ou 20 keV. Ambos os equipamentos estavam acoplados a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), com limite de detecção da ordem de 1% (m/m), de modo que era possível a realização de microanálises químicas semiquantitativas elementares (com penetração de feixe e resolução lateral estimada da ordem de 1 μ m a 3 μ m).

As imagens foram obtidas a partir de amostras recém-polidas ou então de amostras polidas e ensaiadas.

4.2.3. Caracterização eletroquímica por técnicas tradicionais

Para a execução dos ensaios eletroquímicos amostras foram acondicionadas ou em porta-amostras de Teflon (Figura 4.3(a)), para os ensaios com eletrodos parados (estáticos, sem rotação), ou embutidas em resina epoxídica, para os ensaios com eletrodo de disco rotatório (EDR) (Figura 4.3(b)).

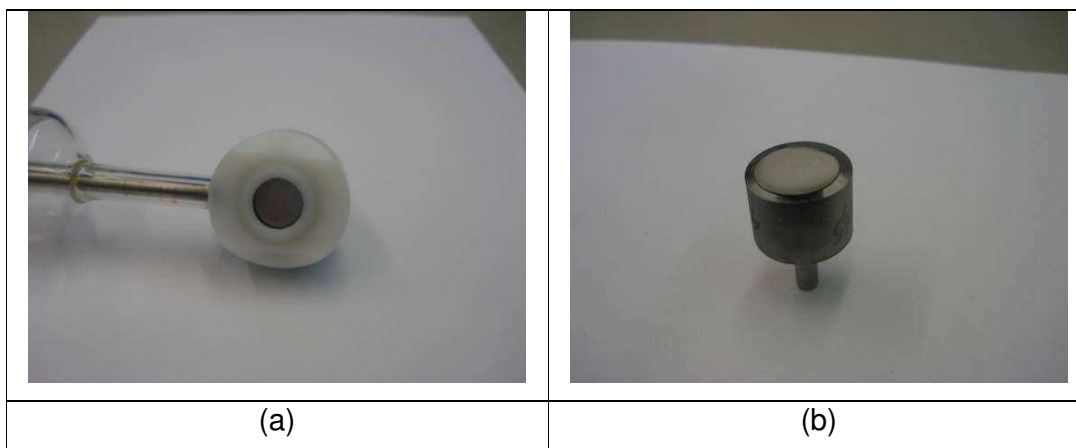


Figura 4.3: Condicionamento das amostras em porta amostra de Teflon (a) ou embutidas em resina epoxídica (b)

É importante ressaltar que, quando da utilização de embutimento, para evitar problemas de frestas, assim como foi feito com os eletrodos modelos Al/Cu, as amostras eram revestidas nas bordas com resina pelo processo de cataforese. Este procedimento era necessário porque as amostras embutidas eram utilizadas diversas vezes, já as amostras ensaiadas no porta-amostras de Teflon eram acondicionadas imediatamente antes dos ensaios, e eram utilizadas apenas uma vez em ensaios de curta duração, o que minimiza o problema de frestas.

Os ensaios eletroquímicos com o eletrodo parado (sem rotação) foram realizados usando um potenciostato da marca Solartron, modelo 1287, acoplado a um analisador de resposta em frequência (*frequency response analyser* – FRA) da mesma marca, modelo 1260, conectados a um microcomputador e controlados por meio dos softwares CorrWare® e Zplot®.

Os ensaios com EDR foram controlados por um sistema da marca AUTOLAB® modelo Autolab RDE. A velocidade de rotação empregada foi de 1000 rpm e o sistema de medida empregado foi o mesmo utilizado dos ensaios sem rotação, citados anteriormente.

O sistema de três eletrodos utilizado para os ensaios eletroquímicos era composto pelo eletrodo de trabalho (ET), um contra-eletrodo composto por uma grade de fios de platina e um eletrodo de referência de sulfato de mercúrio saturado com sulfato de potássio (ESS), que foi empregado nos ensaios em solução de sulfato. Para os ensaios realizados com o ferri/ferrocianeto de potássio foi empregado um eletrodo

de referência de Ag/AgCl saturado com KCl, com uma grade de platina como contra-eletrodo, para esta solução específica o ET foi o grafite vítreo.

4.2.3.1. Medidas de potencial de circuito aberto (PCA)

O início da sequência do procedimento para a realização dos ensaios eletroquímicos era o registro do potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo até estabilização. Em seguida, os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) eram obtidos, seguidos de curvas de polarização.

4.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

Os diagramas de impedância global foram obtidos no modo potenciostático na faixa de frequência de 65 kHz a 10 mHz, com oito pontos por década, com amplitude de perturbação de 20 mV (rms). Os ensaios foram realizados com eletrodo estático ou sob rotação (1000 rpm), e os equipamentos de controle já foram definidos anteriormente. Foram obtidos apenas diagramas no PCA.

4.2.3.3. Curvas de polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ e os equipamentos de controle já foram definidos anteriormente.

Na condição estática (0 rpm), as curvas anódicas e catódicas foram obtidas independentemente, isto é, foram utilizados eletrodos diferentes para cada ensaio. As varreduras foram iniciadas 30 mV abaixo ou acima do PCA até o valor da densidade de corrente alcançar um valor aproximado de 1 mA cm^{-2} .

Já a 1000 rpm, as varreduras foram obtidas do ramo catódico para o anódico, passando pelo PCA. Neste caso, devido ao controle de transporte, este procedimento normalmente é utilizado pelo fato de não haver acúmulo de espécies

(principalmente OH^-) próximo à superfície do eletrodo de trabalho, não modificando a composição do eletrólito na interface metal/solução. Assim, o levantamento da curva catódica não influencia o ramo anódico da curva de polarização, obtido subsequentemente ao catódico.

4.2.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica local (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS)

As medidas locais foram realizadas utilizando uma sonda, a qual será denominada bi-eletrodo, que permite a medição do potencial *ac* em solução nas proximidades da superfície do ET. O sistema experimental, assim como as considerações teóricas envolvidas no cálculo da impedância local, será descrito detalhadamente neste item.

No texto que se segue, a letra “Z”, em maiúsculo, será empregada para definir a impedância global, enquanto que a letra “z”, em minúsculo sem e com índice, será utilizada para designar as diferentes impedâncias locais, seguindo as notações já propostas por Huang *et al.*, (2007b).

A Figura 4.4 apresenta a esquematização da ponta de um bi-eletrodo, que é constituída por dois fios condutores e inertes (pontas), com diâmetro da ordem de dezenas a centenas de micrômetros, selados no interior de um bi-capilar (detalhes da construção serão apresentados posteriormente). As pontas agem como medidores de potencial *ac* em solução, funcionando também como eletrodos de referência. Este sistema possui como parâmetros principais:

- a distância entre as pontas (d);
- o diâmetro das pontas;
- a distância (h) entre o substrato e o limite inferior da ponta inferior do bi-eletrodo (que funciona como referência)

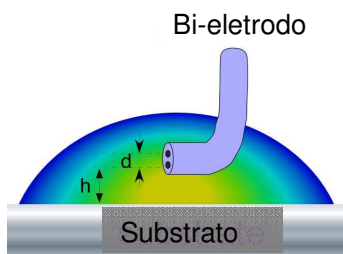


Figura 4.4: Esquemática da ponta de um bi-eletródo (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online)

Para as medidas eletroquímicas locais com o bi-eletródo esquematizado da Fig. 4.4, a densidade de corrente local em regime alternado (i_{loc}) pode ser obtida a partir da diferença de potencial *ac* medida entre as pontas do bi-eletródo usando a lei de Ohm:

$$i_{loc}(\omega) = \frac{\Delta V_{bi-eletródo}(\omega)\kappa}{d} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1 “ κ ” é a condutividade específica do eletrólito ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\Delta V_{bi-eletródo}(\omega)$ é a diferença de potencial, em corrente alternada, entre as duas pontas do bi-eletródo (V) e “ d ” é a distância entre as pontas (cm) (ver Figura 4.4).

Antes de prosseguir com o detalhamento das medidas locais, é importante destacar que o valor da corrente local não é uma densidade de corrente (A cm^{-2}) baseada na definição de corrente pela área amostrada, mas sim um valor absoluto de corrente, já que ainda é objeto de estudo a área efetivamente amostrada durante as medidas de LEIS com o bi-eletródo. Entretanto, pela análise dimensional da equação 4.1, os resultados são expressos em A cm^{-2} . Como nesta demonstrado a seguir:

$$\begin{aligned} \Delta V_{bi-eletródo} &= V \\ \kappa &= \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ d &= \text{cm} \\ \Omega &= V / A \\ i_{loc} &= \frac{V \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}{\text{cm}} = A \text{ cm}^{-2} \quad (4.2) \end{aligned}$$

A partir das medidas realizadas com um bi-eletrodo três impedâncias locais podem ser definidas, e que serão brevemente detalhadas de acordo com o proposto no trabalho de Huang *et al.*, (2007b) e também citado no trabalho de Frateur *et al.*, (2008).

4.2.4.1. Impedância local (z)

A impedância local (z), que pode ser calculada usando a equação 4.3, envolve a relação entre o potencial do ET $\tilde{V}(\omega)$, medido com relação ao eletrodo de referência, Φ_{ref} , e a corrente local ($i_{loc}(\omega)$), como definida pela equação 4.1.

$$z(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \Phi_{ref}}{i_{loc}(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (4.3)$$

Na equação 4.3, $\tilde{V}(\omega) - \Phi_{ref}$ é medido como a diferença de potencial, em regime alternado, entre o ET e o eletrodo de referência situado no seio da solução (*bulk*), portanto longe da superfície do mesmo, onde se supõe $\Phi_{ref} = 0$. Esta diferença de potencial é a mesma utilizada no cálculo da impedância global (Z).

4.2.4.2. Impedância interfacial local (z_0)

Idealmente, a impedância interfacial local (z_0) envolve a relação entre a diferença de potencial entre o ET e um eletrodo de referência posicionado no limite mais externo da dupla camada difusa, $\tilde{\Phi}_0$, e a corrente local. Na equação 4.4 esta diferença é representada pelo termo $\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)$:

$$z_0(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{i_{loc}(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (4.4)$$

Porém, sob o ponto de vista prático, não é possível a realização de medidas de diferença de potencial nestas condições, pela impossibilidade de colocar a ponta inferior do bi-eletrodo (Figura 4.4) precisamente nesta posição (FRATEUR, *et al.*, 2008). Deste modo, a distância entre a ponta inferior do bi-eletrodo (que funciona como referência) e a superfície do ET (h) é utilizada como referência para posicionamento do bi-eletrodo durante a realização das medidas. Usando as definições anteriormente apresentadas, a impedância interfacial local, $z_h(\omega)$, estimada na altura “ h ”, pode ser obtida usando a equação 4.5.

$$z_h(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_h(\omega)}{\tilde{i}_{loc}(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_h(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)} \frac{d}{\kappa} \quad (4.5)$$

Na equação 4.5 $\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_h(\omega)$ representa a diferença de potencial, em regime alternado, entre a superfície do ET e a ponta inferior do bi-eletrodo (Fig. 4.4), a qual está situada mais próxima da superfície

No capítulo de resultados, os resultados de impedância interfacial local estão apresentados com a notação (z_0), apesar de, realmente, as mesmas representarem (z_h).

4.2.4.3. Impedância ôhmica local (z_e)

A impedância ôhmica local (z_e) envolve a diferença de potencial entre um eletrodo de referência colocado no limite exterior da dupla camada difusa e o potencial de um eletrodo de referência situado longe do eletrodo de trabalho (no *bulk* da solução), e é calculada pela diferença entre a impedância local e a impedância interfacial local. Sendo, portanto, obtida de modo indireto.

$$z_e(\omega) = z(\omega) - z_0(\omega) \quad (4.6)$$

Porém, considerando o fato de que, na prática, a ponta inferior do bi-eletrodo não pode ser colocado exatamente na parte exterior da dupla camada difusa, a impedância ôhmica local também dependerá da altura “h” ($z_{e,h}$), podendo então ser calculada pela diferença entre a impedância local ($z(\omega)$) e a impedância interfacial local ($z_h(\omega)$), ou seja:

$$z_{e,h}(\omega) = z(\omega) - z_h(\omega) \quad (4.7)$$

Assim, a montagem experimental utilizada, que permite a obtenção simultânea de $z(\omega)$ e $z_h(\omega)$, pode ser empregada para verificar também a impedância ôhmica local prevista pelas simulações, por meio de um cálculo indireto.

4.2.4.4. Sistema de medida para a LEIS

As medidas de LEIS foram realizadas com um sistema não comercial já descrito detalhadamente na literatura (GALÍCIA *et al.*, 2009; FRATEUR *et al.*, 2008; HUANG *et al.*, 2011 *no prelo*, disponível online) e cujo esquema é apresentado na Figura 4.5.

A montagem é constituída por um FRA de quatro canais da marca Solartron, modelo 1254, acoplado a um potenciostato de baixo ruído fabricado no *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques – LISE (home-made)*, este último permite medidas de correntes extremamente baixas devido à sua alta impedância de entrada. O sistema é complementado por um amplificador diferencial de ganho variável ($10 \times - 100 \times$), também de alta impedância, utilizado para amplificar simultaneamente as variações locais de corrente e potencial. Para a aquisição dos dados de impedância foi utilizado um programa desenvolvido no LISE e não disponível comercialmente.

É importante destacar que a configuração de quatro canais do FRA permite medir, simultaneamente, as impedâncias global (Z) e locais (z e z_0), e que uma das grandes vantagens da utilização de uma montagem não comercial (*home-made*) para o controle dos experimentos de LEIS é poder realizar simultaneamente estas medidas, o que, até então, não é possível com os aparelhos comerciais disponíveis.

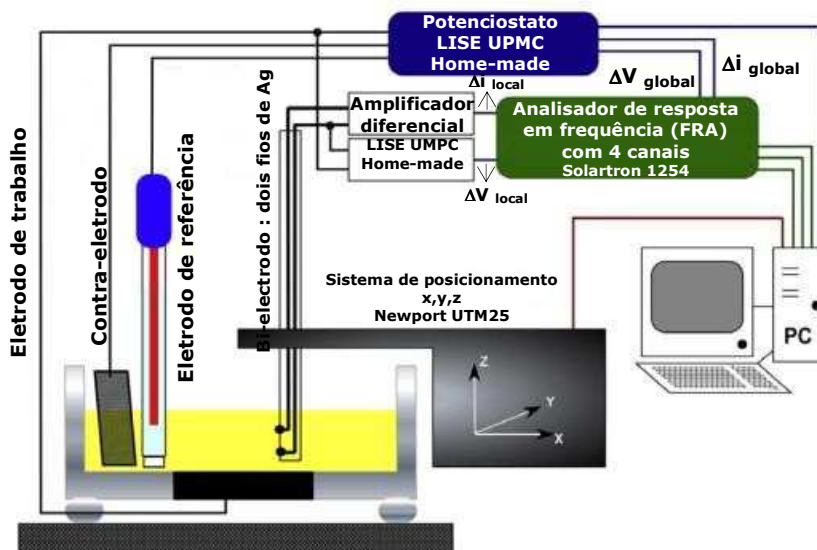


Figura 4.5: Esquema do sistema para a medida da LEIS (GALÍCIA *et al.*, 2009)

A montagem da Figura 4.5 é complementada por um sistema de posicionamento (Newport modelo UTM25) automatizado (Newport MM4005) que permite que o bi-eletrodo seja deslocado radial, em direção às bordas, e axialmente, afastando-o na direção normal à superfície do ET. A resolução espacial deste sistema é de $0,2 \mu\text{m}$ por passo, nas três direções, permitindo o posicionamento preciso do bi-eletrodo sobre diversas regiões do ET.

4.2.4.5. Célula eletroquímica para as medidas de LEIS

A célula eletroquímica utilizada para a realização simultânea das medidas de impedância global (Z) e locais (z e z_0) era composta de cinco eletrodos: os três normalmente utilizados nas medidas clássicas (ET, contraeletrodo e eletrodo de referência), mais as duas pontas do bi-eletrodo (Fig. 4.4). Como contraeletrodo foi utilizada uma grade circular de platina que envolvia simetricamente todo o ET, de modo que a distribuição das linhas de potencial se apresentasse uniforme, enquanto a referência empregada foi o ESS ou Ag/AgCl (KCl Sat), esta última exclusivamente nos experimentos realizados com o par redos ferri/ferrocianeto de potássio.

Todas as medidas de LEIS foram realizadas sob controle potencioestático, no PCA, na faixa de frequência entre 63 kHz e alguns Hz, com 8 pontos por década

logarítmica. Com relação à amplitude de perturbação empregou-se o maior valor possível para melhorar a razão sinal/ruído, porém tomando precauções para não violar os princípios de linearidade da curva corrente/tensão. Isto é necessário porque a diferença de potencial captada entre as pontas do bi-eletrodo possui valor muito pequeno, sendo necessária amplitude de perturbação relativamente grande para poder captar efetivamente a diferença de potencial local que irá ser transformada em corrente (Equação 4.1) e, com isto, determinar as diferentes impedâncias locais. A amplitude de perturbação foi de 50 mV (rms), a qual era aplicada ao eletrodo de trabalho. Zou, Thierry e Isaacs, (1997) apresentam dados experimentais, para um ET de Pt, que mostram que uma amplitude de perturbação de até 150 mV não afetou a resolução espacial das medidas de LEIS.

A Figura 4.6 apresenta em detalhes o esquema para medição indireta da corrente local e direta do potencial local. A primeira é obtida pela diferença de potencial medida entre as duas pontas do bi-eletrodo ($\Delta V_{\text{bi-eletrodo}}$), a qual é multiplicada pelo fator “ k/d ” (ver equação 4.1). Já o potencial local ΔV_{local} é obtido como a diferença de potencial entre o potencial do ET (\tilde{V}) e a ponta do bi-eletrodo mais próxima a este (ponta inferior, V_2).

Antes de serem enviados ao FRA para cálculo das impedâncias locais, os dois sinais passam por um amplificador diferencial sendo que $\Delta V_{\text{bi-eletrodo}}$ era amplificado num valor G_1 e , ΔV_{local} era amplificado num valor G_2 .

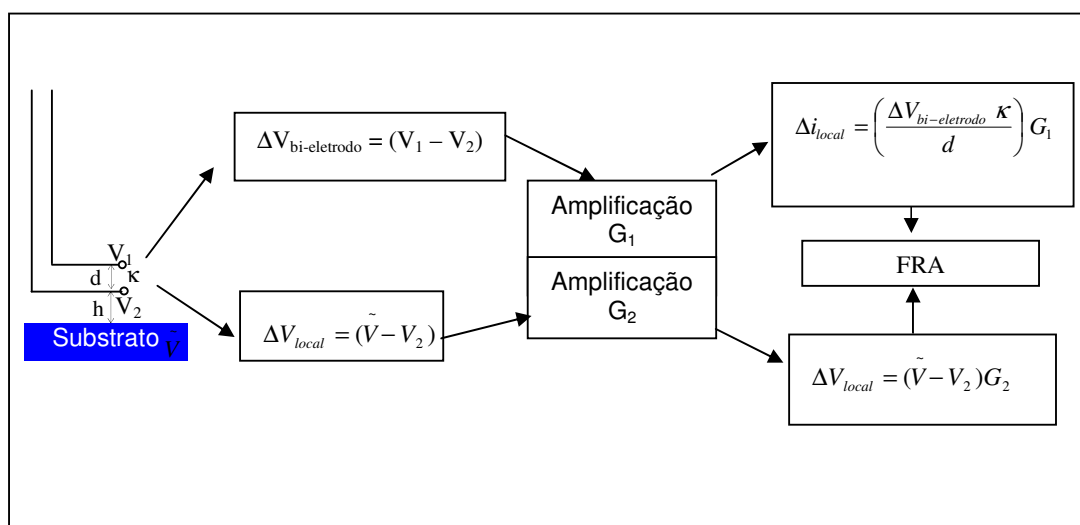


Figura 4.6: Esquema detalhado para medição da corrente e do potencial local.

4.2.4.6. Preparação dos bi-eletrodos

Para a construção dos bi-eletrodos, inicialmente, pegava-se um bi-capilar com diâmetro interno 1,3 mm e externo de 1,5 mm (aproximadamente) e, por aquecimento em bico de gás, dobrava-se a sua extremidade em ângulo de 45°. Em seguida dois fios de Ag com diâmetro da ordem de dezenas de micrômetros (foram utilizados diferentes diâmetros) eram inseridos através de cada orifício do bi-capilar. Posteriormente, a extremidade dobrada era selada com resina epoxídica, introduzida nos orifícios do capilar com auxílio de uma seringa.

Após período de cura de 24 horas a extremidade do bi-capilar que havia sido dobrada era lixada com lixa de carvão de silício (# 600 e # 1200) de forma a expor as duas pontas dos fios de Ag, e, em seguida, era feito o lixamento da base do bi-eletrodo, com o objetivo de diminuir a distância “ h ”.

A Figura 4.7 apresenta uma fotografia (após lixamento) da ponta de dois bi-eletrodos construídos com fios de Ag de 80 μm e 160 μm . Na mesma está representada a distância (d), medidas entre os dois fios de Ag, e esquematizada a distância entre o eletrodo de trabalho e a ponta (fio de Ag) localizada mais próximo da superfície (h), medidos com microscópio óptico com barra de escala

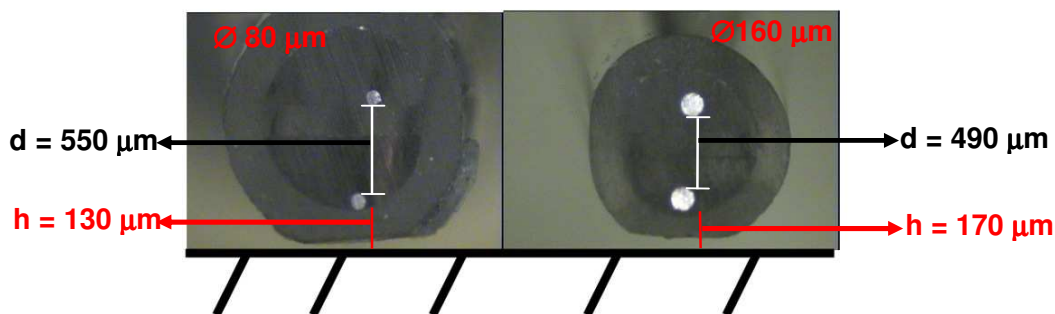


Figura 4.7: Fotografia dos bi-eletrodo de 80 μm e 160 μm utilizados nas medidas de LEIS

Segundo as equações 4.3 e 4.4, para a obtenção, respectivamente, de $z(\omega)$ e $z_o(\omega)$, é necessária uma correção dos dados obtidos pelo fator d/k , sendo “ k ”, a condutividade específica do eletrólito em $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, e “ d ” a distância entre as pontas

do bi-eletrodo, em cm. Como exemplo, a seguir, para o bi-eletrodo construído com fio de Ag de 160 μm da Figura 4.6 ($d = 0,049 \text{ cm}$), este cálculo está apresentado a para um meio de ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol L⁻¹ com KCl 0,5 mol L⁻¹, como eletrólito de suporte. A condutividade específica para este meio é de $5,1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$:

$$\frac{d}{\kappa} = \frac{0,049 \text{ cm}}{5,1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = 0,96 \Omega \text{ cm}^2 \quad (4.8)$$

Além disso, é importante relembrar que os sinais de $\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)$ e de $\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)$ – que na Figura 4.6 são apresentadas, respectivamente como $(V_1 - V_2)$ e $(\tilde{V} - V_2)$ – são amplificadas entre 10 e 100 vezes (10x a 100x). Especificamente, o ganho utilizado para $\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)$ sempre foi de 100x e para $\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)$ (potencial local), 10 x. Desta maneira os resultados brutos das impedâncias locais sempre foram multiplicados por estes valores para a apresentação.

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos fatores d/k , para os bi-eletrodos apresentados na Figura 4.6 para os diferentes eletrólitos nos quais os mesmos foram utilizados.

Tabela 4.3: Fatores d/k para os bi-eletrodos da Figura 4.7 em diferentes eletrólitos

Bi-eletrodo	Eletrólito	$k (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$d (\text{cm})$	$d/k (\Omega \text{ cm}^2)$
$\varnothing 80 \mu\text{m}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,055	230
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$		26
	Ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol L ⁻¹ em KCl 0,5 mol L ⁻¹	$5,1 \cdot 10^{-2}$		1,08
$\varnothing 160 \mu\text{m}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,049	204
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$		23
	Ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol L ⁻¹ em KCl 0,5 mol L ⁻¹	$5,1 \cdot 10^{-2}$		0,96

O bi-eletrodo utilizado no presente estudo deve funcionar, na realidade, como um microeletrodo de referência de Ag/AgCl. Assim, antes de cada ensaio, as pontas eram levemente lixadas e, em seguida, era realizada uma polarização anódica a 0,4 V/ECS em meio de KCl 2 mol L⁻¹, por cerca de 5 minutos, de modo a depositar uma camada de AgCl sobre a extremidade dos fios de Ag, segundo a reação eletroquímica 4.9. Este procedimento era realizado antes de cada série de medidas.



Para a realização das medidas locais o bi-eletrodo era fixado em um braço acoplado ao sistema de posicionamento (Newport modelo UTM25) e, em seguida, era posicionado no centro do ET, sendo esta posição, no eixo radial, denominada como $x = 0$. Para determinação da altura h , no eixo axial (normal à superfície do ET), o bi-eletrodo era movimentado até tocar a superfície do ET e, em seguida, movimentado perpendicularmente a este até a altura desejada (para evitar a quebra do bi-eletrodo causada por atrito com o ET), tomando como referência (ponto 0 no eixo axial) uma elevação mínima de 20 μm .

Todos os ETs utilizados nas medidas de LEIS tinham geometria de disco plano e, para cada condição experimental, foram realizadas medidas deslocando o eletrodo radialmente (deslocamento em “x”) e axialmente (deslocamento em “y”, normal à superfície do eletrodo de trabalho, de interesse para determinar a altura h), sendo que este último tipo de deslocamento foi sempre realizado com o bi-eletrodo na posição $x = 0$. Nestes estudos, ETs de diferentes naturezas foram utilizados, a saber:

- carbono vítreo com diâmetro de 70 μm até 3000 μm ;
- liga de alumínio 7475- T761, com diâmetro de 15,4 mm;
- cobre puro com diâmetro de 15 mm.
- eletrodos modelos liga 7475-T761/Cu puro, com duas diferentes relações de área Al/Cu (item 4.1.3 – Figura 4.2).

Nos experimentos iniciais desenvolvidos nesta tese foram utilizados fios de Pt para a produção dos bi-eletrodos, como inicialmente empregado por Isaacs e colaboradores (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992). Porém foi verificado que a utilização deste metal poderia acarretar em dispersões nos resultados experimentais devido ao fato de que o potencial medido depende das espécies presentes na solução e de suas concentrações, obedecendo à equação de Nernst, conforme demonstrado por Frateur *et al.* (1999).

4.2.4.7. Preparação de tri-eletrodo e justificativa

A seguir serão apresentados os fundamentos que justificam a utilização de um tri-eletrodo nas medidas da LEIS.

A resolução da equação de Laplace no estado estacionário para um disco plano feita em termos de coordenadas cilíndricas (r, z), mostra a distribuição não uniforme de potencial no eletrólito nas proximidades da superfície (NEWMAN, 1966a). Esta solução é apresentada na equação 4.10 e é representada esquematicamente na Figura 4.8.

$$V(r, z) = \frac{2V_0}{\pi} \sin^{-1} \left[\frac{2}{\sqrt{\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)^2 + \left(\frac{z}{r_0}\right)^2 + \left(\frac{r}{r_0} + 1\right)^2 + \left(\frac{z}{r_0}\right)^2}} \right] \quad (4.10)$$

Na equação 4.10 temos:

V - potencial na solução;

V_0 – potencial na solução imediatamente adjacente à interface do eletrodo;

r - coordenada radial, com relação ao eixo de simetria do eletrodo de disco de raio r_0

z - coordenada axial, distância perpendicular da superfície do eletrodo de disco.

Da Eq. 4.10, verifica-se que a diferença de potencial em solução depende tanto da posição radial (r) como da posição normal, que na equação 4.10 foi definida como sendo (z).

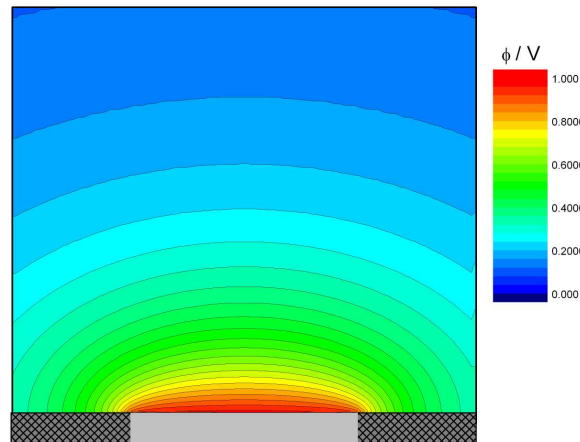


Figura 4.8: Representação das linhas equipotenciais em um eletrodo de disco plano e isolado

Já a Figura 4.9 apresenta uma esquematização da contribuição axial (normal) e radial da corrente para um eletrodo de disco plano e isolado

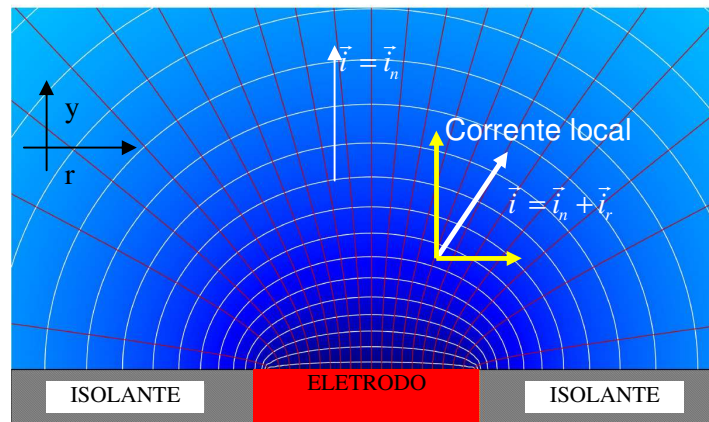


Figura 4.9: Contribuição radial e normal da corrente em um eletrodo de disco plano isolado.

No centro do disco plano, ou seja, no eixo de simetria (onde $r=0$), a variação de potencial entre dois pontos de um bi-eletrodo ΔV pode ser calculada pela equação 4.11, sendo “h” e “d” já definidos no bi-eletrodo esquematizado da Fig. 4.4.

$$\Delta V = \frac{2V_0}{\pi} \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right] \quad (4.11)$$

Nesta posição central, a corrente, i_{loc} , pode ser calculada pela equação 4.12 (lei de Ohm), conforme descrito no trabalho de Zou, Thierry e Isaacs (1997)

$$i_{loc} = \frac{\kappa(\Delta V)}{r_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right]} \quad (4.12)$$

Quando $(h+d)/r_0 \ll 1$ os termos em \tan^{-1} da equação 4.12 tendem para o próprio argumento e assim:

$$i_{loc} = \frac{\kappa(\Delta V)}{r_0 \left[\left(\frac{h+d-h}{r_0} \right) \right]} \quad (4.13)$$

Logo, a Eq. (4.1), que permite o cálculo da impedância local, é obtida. Porém ela é válida apenas quando o bi-eletrodo é posicionado no centro do ET:

$$i_{loc} = \kappa(\Delta V) / d \quad (4.1)$$

Na Figura 4.9 estão representados os vetores que mostram que, no centro do eletrodo, a corrente local é igual à componente normal da corrente ($i = i_n$), porém quando nos aproximamos da borda do eletrodo, a corrente local pode ser decomposta em uma componente normal (i_n) e em uma componente radial (i_r), o que não está previsto na Equação 4.1.

O posicionamento de um bi-eletrodo tal como aquele apresentado na Figura 4.7 na região de borda do ET, mesmo muito próximo da superfície, irá detectar apenas uma parte da corrente local que corresponde a i_n , portanto, a impedância local é obtida apenas parcialmente, e que corresponde a um valor maior do que o real devido à menor corrente registrada. Este tipo de limitação tem sido abordado em diversos trabalhos que utilizaram medidas de LEIS (Frateur *et al.*, 2008; Jorcin *et al.*, 2009) e tem sido usado como argumento para explicar as diferenças encontradas entre resultados experimentais e aqueles previstos pela teoria e/ou simulações (Huang *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c). Frateur I. *et al.*, 2008 demonstrou que a contribuição

radial da corrente local sobre a impedância local também pode ser evitada utilizando um eletrodo em fundo do poço (*recessed electrode* – em tradução livre).

Deste modo, nos casos em que se desejava registrar a contribuição radial e a normal da corrente local para a determinação da impedância local foi necessário construir um tri-eletrodo. Para tal, em um bi-capilar foram introduzidos dois fios de Ag num dos orifícios e um terceiro fio, no outro orifício, com o procedimento de construção sendo idêntico ao descrito anteriormente para os bi-eletrodos, exceto para o fato de que os dois fios de Ag que foram inseridos em um mesmo orifício foram previamente isolados e unidos por meio de aplicação de tinta cataforética. Os fios de Ag utilizados para a construção do bi-eletrodo possuíam diâmetro da ordem de 100 μm .

A Figura 4.10 apresenta uma fotografia da ponta do tri-eletrodo preparado. Verifica-se nesta foto que o mesmo foi construído tentando deixar o mais equidistante possível as três pontas de Ag. Neste tri-eletrodo a distância “d” entre duas pontas, tanto axialmente como radialmente foi de aproximadamente 220 μm . A Tabela 4.4 apresenta os fatores d/k para este sistema.

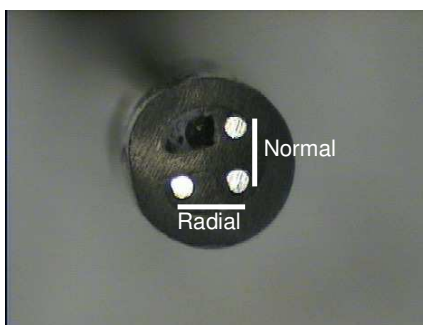


Figura 4.10: Fotografia da ponta de um tri-eletrodo utilizado nas medidas de LEIS

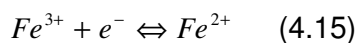
Tabela 4.4: Fatores d/k para o tri-eletrodo da Figura 4.9 em diferentes eletrólitos

Eixo de medida	Eletrólito	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	d (cm)	d/k (Ωcm^2)
Radial ou normal	Na_2SO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,022	92
	Na_2SO_4 $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L	$2,1 \cdot 10^{-3}$		11
	Ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$		0,43

Em resumo, o uso do tri-eletrodo é importante porque, em solução, as linhas de corrente são perpendiculares à superfície somente no centro do ET, fora desta região o que se observa é um vetor com uma componente radial e outra axial. As duas componentes da corrente têm influência no valor da impedância local. Logo, a possibilidade de medi-las independentemente e de avaliar a contribuição de cada uma delas para a impedância local é um dos principais avanços propostos no presente estudo.

4.2.4.8. Validação do sistema de medidas para a LEIS

Para a validação do sistema de medida, normalmente, lança-se mão de sistemas com comportamentos eletroquímicos conhecidos, como, por exemplo, o ferri/ferrocianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$), que possui o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , e cuja reação interfacial é controlada por difusão.



Neste caso, o que se obtém nos diagramas globais (Z) deve estar de acordo com as medidas locais (z), conforme está exemplificado na Figura 4.11 para medidas de impedância feitas com este sistema em um ET de grafite vítreo (diâmetro de 3 mm) em meio ferri/ferro. Verifica-se que em alta frequência, o diagrama local exibiu um arco indutivo adicional, diferentemente da medida global que exibiu o controle por difusão habitual a este sistema. Os aspectos referentes ao aparecimento deste arco indutivo serão discutidos posteriormente.

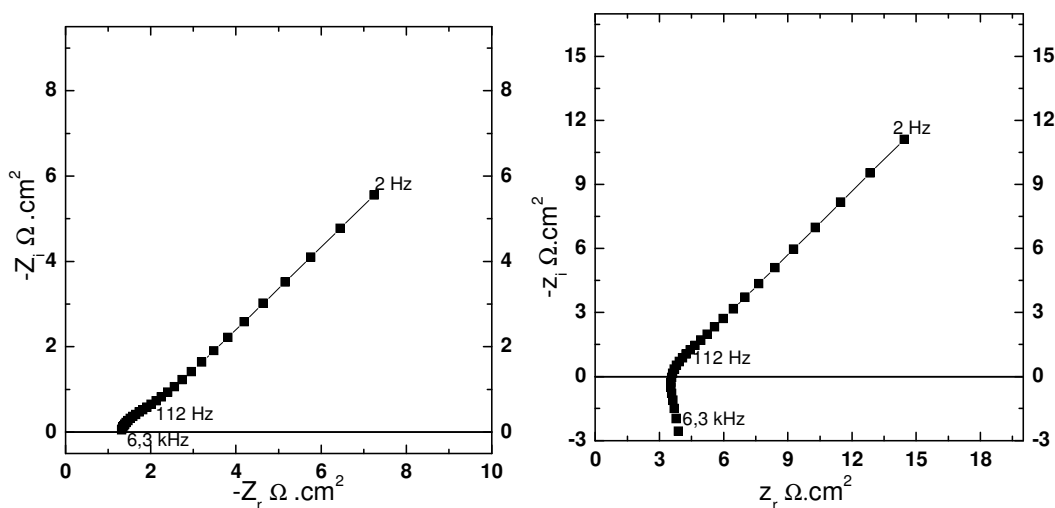


Figura 4.11: Medidas global (Z) e local (z) de impedância feitas em um eletrodo de grafite vítreo em meio de ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no PCA de $+250 \text{ mV}$ / Ag/AgCl (KCl Sat).

No caso de metais em situação de corrosão, esta correspondência entre os diagramas também deve ser observada, desde que o processo corrosivo ocorra de forma uniforme na superfície do eletrodo, assim como foi observado por Galícia *et al.* (2009) no acompanhamento da corrosão do Mg puro em meio de Na_2SO_4 1 mM . Na Figura 4.12, verifica-se que os diagramas de impedância global e local apresentam formas semelhantes, e que as constantes de tempo encontram-se na mesma faixa de frequência nas medidas globais e locais, indicando que “ Z ” e “ z ” estão acompanhando fenômenos de naturezas semelhantes. Entretanto, em alta frequência, o diagrama local exibiu um arco indutivo adicional (assim como na medida local Fig. 4.9), diferentemente da medida global que exibiu apenas um arco capacitivo relacionado à resistência de transferência de carga em paralelo ao carregamento da dupla camada elétrica.

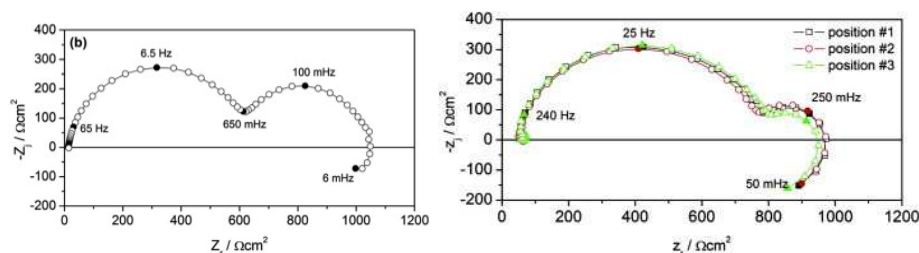


Figura 4.12: Medidas de impedâncias global (Z) e locais (z - obtidas em três posições centrais do eletrodo) realizadas em eletrodo de Mg após 36 h de exposição a Na_2SO_4 1 mM (GALÍCIA *et al.*, 2009).

Portanto, no presente trabalho, para validação do sistema de LEIS foram realizadas medidas de impedância global e local com eletrodo de carbono vítreo em solução de ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$,

4.2.4.9. Limites de detecção de sinais pela LEIS

Com relação aos limites de detecção dos sinais pelo bi-eletrodo utilizado para a aquisição dos dados de LEIS é importante destacar alguns aspectos. Independentemente do mecanismo sob investigação, a LEIS é baseada na medida da diferença de potencial na solução, e as medidas são realizadas muito próximas à interface. Como os equipamentos comerciais são limitados à detecção de diferenças de potenciais da ordem de 1 nV este valor é o principal fator limitante da técnica. O aumento da impedância interfacial faz com que a corrente em solução diminua, e isto dificulta a aquisição de dados em BF, limitando a faixa de frequência na qual as medidas podem ser realizadas.

Huang *et al.* (2011, no *prelo*, disponível online), por meio de simulações de medidas de LEIS considerando um ET de disco planar com raio de 0,25 cm, e mantendo fixas as distâncias “*h*” (entre o bi-eletrodo e o substrato) e “*d*” (entre as pontas do bi-eletrodo) em 100 μm e 50 μm , respectivamente, verificaram que o limite de frequência para detecção de um sinal 1 nV é de cerca de 0,5 Hz, se for considerado que a interface funciona como um capacitor puro com capacitância de 10 μF , Figura 4.11. Para esta situação, que representa um eletrodo bloqueado ou idealmente polarizável, é possível supor que aumentando o valor da capacitância o limite de detecção em frequência tenderá a diminuir. Isto porque, o aumento da capacitância causa uma diminuição na impedância da interface, aumentando a corrente em solução e tornando o sinal mais fácil de ser medido. O contrário ocorre se a capacitância interfacial diminuir.

Os autores (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online) mostraram também que a associação em paralelo deste capacitor (10 μF) a uma resistência de 1 k Ω , representando uma interface cuja reação é controlada por transferência de carga, faz com que, em baixas frequências, a diferença de potencial detectada se estabilize em 500 nV, estando, portanto acima do limite de detecção dos potenciostatos

comerciais, Figura 4.13. Para esta situação, é possível supor que o aumento do valor da resistência em paralelo, com a capacitância sendo mantida constante, causará uma diminuição na diferença de potencial detectada em baixas frequências, já que este fator irá causar um aumento da impedância interfacial, diminuindo a corrente em solução e dificultando a detecção de sinais pelo bi-eletrodo.

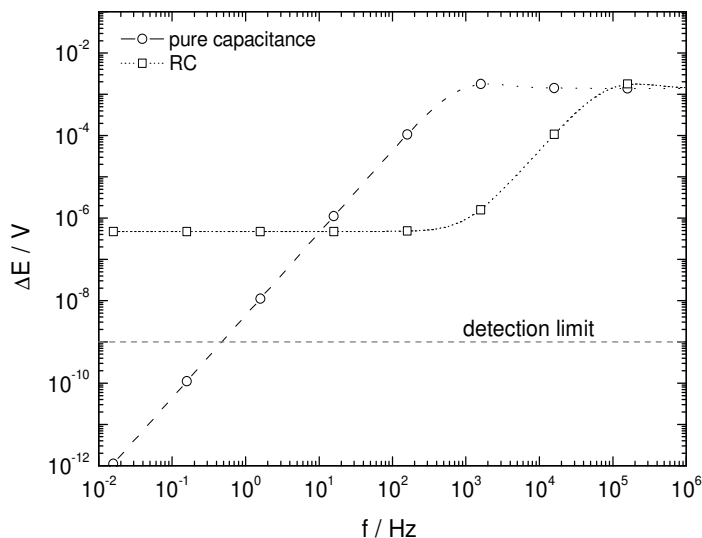


Figura 4.13: Diferenças de potenciais calculadas para um eletrodo de disco plano de 0,25 cm, mantendo fixo “ h ” (distância entre o bi-eletrodo e o substrato) em 100 μm e “ d ” (distância entre as pontas do bi-eletrodo) em 50 μm . Os cálculos foram realizados mantendo fixos $\kappa = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$; $r_0 = 0,25 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \mu\text{F}$; $R = \text{infinito}$ (capacitor puro, símbolo o) e $R = 1 \text{ k}\Omega$ (símbolo \square); $\Delta V = 30 \text{ mV}_{pp}$. (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online)

Outro fator que interfere no limite de detecção da diferença de potencial em função da frequência é a distância (d) entre as pontas do bi-eletrodo. Huang *et al.* (no *prelo*, 2011, disponível online) estudaram, também por meio de simulação, a influência deste parâmetro sobre a diferença de potencial medida em função da frequência. Os autores consideraram um ET plano com 0,25 cm de raio, e com impedância interfacial representada por um capacitor de 10 μF em paralelo com uma resistência de 1 $\text{k}\Omega$, tendo sido fixada a distância entre o bi-eletrodo e o ET ($h = 50 \mu\text{m}$). Os autores verificaram que a diferença de potencial entre as duas pontas diminui com a diminuição de “ d ”, alcançando o limite de 1 nV para uma distância um pouco inferior a 1 μm (Figura 4.14). Com relação a este parâmetro, caso o bi-eletrodo esteja posicionado a uma distância maior da superfície do eletrodo de trabalho (aumento

de “ h ”), as correntes em solução serão menores e, portanto, o valor de “ d ” para superar o limite de detecção de diferença de potencial teria que ser aumentado.

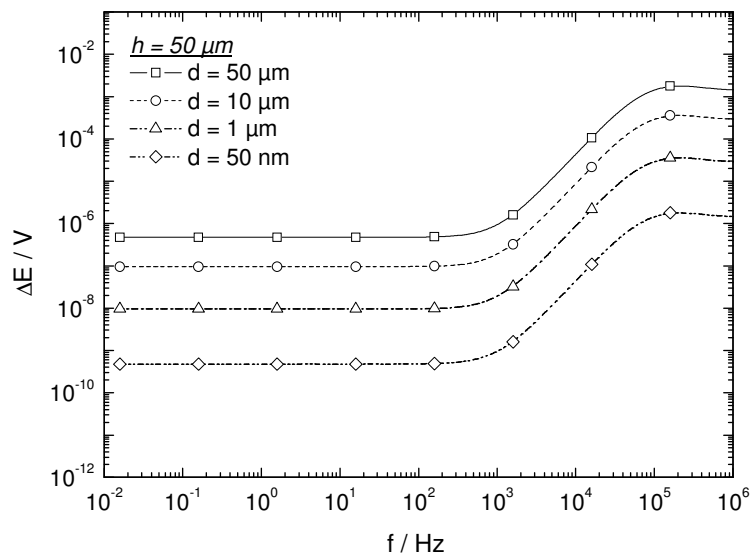


Figura 4.14: Diferenças de potenciais calculadas para um eletrodo de disco plano de 0,25 cm, mantendo fixa “ h ” (distância entre o bi-eletrodo e o substrato) em 50 μm e variando “ d ” (distância entre as pontas do bi-eletrodo). Os cálculos foram realizados com $\kappa = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$; $r_0 = 0,25 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \mu\text{F}$; $R = 1 \text{ k}\Omega$; $\Delta V = 30 \text{ mV}$. (HUANG *et al.*, 2011, no *prelo*, disponível online)

4.2.4.10. Originalidade da montagem adotada para as medidas de LEIS

A montagem utilizada para as medidas de LEIS apresenta algumas originalidades em relação aos sistemas comerciais, e que serão destacadas antes de passarmos a apresentação dos resultados experimentais e sua discussão:

a) **resolução:** os bi-eletrodos foram construídos com fios de Ag com diâmetros variando de 80 μm até 160 μm . A resolução da técnica está diretamente relacionada ao diâmetro da ponta. Por outro lado, os sistemas comerciais possuem pontas com dimensões da ordem de mm e, portanto, possuem resolução espacial bem inferior, ou seja, calculam a impedância local baseada em uma área de amostragem bem maior em relação à utilizada no presente estudo;

b) **simultaneidade de medidas das diferentes impedâncias:** o sistema empregado permite a obtenção simultânea dos diagramas de impedância global, local e interfacial local, o que não é possível executar nos sistemas comerciais;

c) **medida da componente radial da corrente local:** a utilização do tri-eletrodo permite a obtenção da componente radial da corrente local, o que até então é inédito na literatura para as medidas de impedância local (já existe para a SVET);

d) **sistema modular e evolutivo:** a montagem utilizada permite a modulação de acordo com as necessidades da pesquisa. Como exemplo, pode-se citar o acoplamento com a microbalança de cristal de quartzo (não realizado no presente trabalho).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização microestrutural da liga polida

A Figura 5.1 apresenta uma imagem por elétrons retroespalhados obtida no MEV da liga 7475-T761 (daqui por diante denominada simplesmente liga 7475 no corpo do texto principal) após polimento. Observa-se a presença de diversos intermetálicos (IMs) com tamanhos que variam entre 3 e 15 μm , e alguns buracos (de dimensões menores) provavelmente devidos ao arrancamento de IMs durante o tratamento superficial (lixamento seguido de polimento). A análise por EDS feitas em 15 destes IMs mostrou que todos eles eram ricos em Cu e Fe. A Tabela 5.1 apresenta a quantificação de cada um dos principais elementos constituintes dos IMs, tendo sido detectado também Mg e Zn, o que acredita-se seja devido à influência da matriz da liga. É importante destacar que alguns IMs analisados possuíam teores de Fe mais elevados, por volta de 20%, e de cobre mais baixos, entre 6 e 8%, porém os mesmos encontram-se em proporção bem menor que os demais, e não serão considerados para as análises apresentadas neste estudo. Por exemplo, dentre os 15 IMs analisados para determinação da composição média apresentada na Tabela 5.1 apenas 1 apresentou esta composição diferente. Neste IM o teor médio de Al era de cerca de 70%, e o mesmo não foi considerado para o cálculo da média apresentada na Tabela 5.1. Microanálises EDS na superfície da liga (IMs + matriz) forneceram proporções de elementos semelhantes à composição nominal da liga descrita no procedimento experimental (Tabela 4.1), como pode ser verificado na Tabela 5.1.

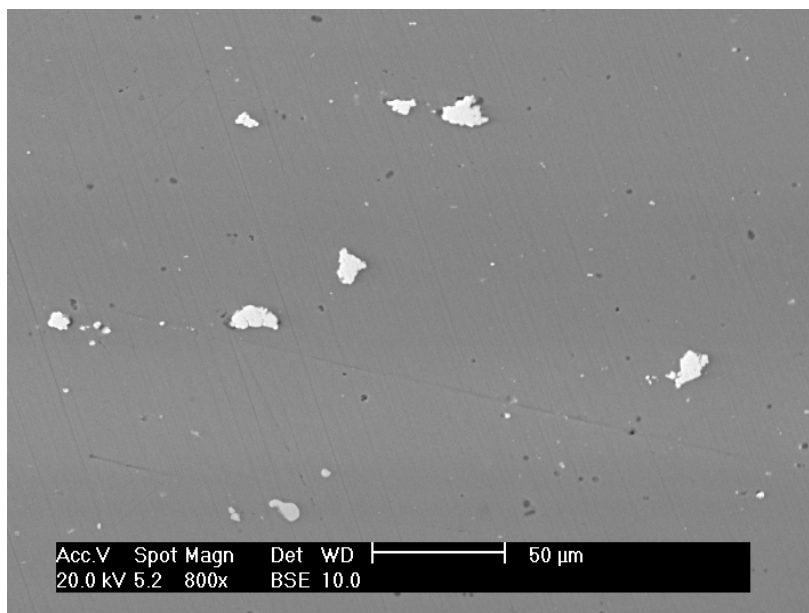


Figura 5.1: Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 800x, da superfície polida da liga de alumínio 7475-T761.

Tabela 5.1: Composição média e desvio padrão de microanálises semi-quantitativas EDS feitas em 14 IMs da liga 7475-T761 e em 5 regiões da superfície da liga (IMs + matriz)

Região analisada	Elementos					
	Média / Desvio Padrão					
	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	O
IMs + matriz	89,1 / 0,1	6,5/0,04	2,5/0,05	1,8 / 0,1	-	-
IMs	55,4 / 3,9	-	-	30,0/1,6	12,9/0,9	1,1/0,1

5.2. Estudo da corrosão da liga de Al 7475-T761 em meio de sulfato naturalmente aerado e em condição estacionária (0 rpm)

Na literatura, vários são os trabalhos nos quais o meio cloreto (principalmente solução aquosa 3,5% (m/m) de NaCl) é utilizado para se estudar a corrosão do Al e de suas ligas, objetivando, na maioria das vezes, caracterizar a corrosão localizada (ABALLE *et al.* 2001; BOAG *et al.*, 2010; GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 1999; MOKADDEM *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2004). Por outro lado, o meio de sulfato de sódio, devido à sua pouca agressividade ao substrato de Al, é mais frequentemente

empregado em estudos que objetivam a avaliação do comportamento anticorrosivo de revestimentos aplicados sobre estes materiais (OLIVIER *et al.*, 2005; ROMANO *et al.*, 2006; VEGA, *et al.*, 2011) e poucos trabalhos estão disponíveis onde ligas não protegidas foram estudadas (BLANC, MANKOWSKI, 1997; BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997).

O uso de um meio que provoque intensa corrosão localizada na matriz, como os cloretos, seria inadequado para um dos objetivos desta tese, que é o de empregar a espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (*Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy* – LEIS) para avaliar a resposta eletroquímica de pares galvânicos modelos formados entre o cobre e a liga de Al 7475. Neste meio, a intensa atividade eletroquímica local que iria se desenvolver entre os IMs e a matriz, bem como o ataque localizado da película passiva em outras regiões, certamente, perturbaria a interpretação dos resultados obtidos com a técnica local. Por outro lado, sabe-se que a presença de íons sulfato contribui para a melhora do comportamento passivo do Al (BLANC, MANKOWSKI, 1997; CARBONINI *et al.*, 1997; QAFSAOUI, TAKENOUTI, 2010) e, deste modo, as interações matriz-IMs da microestrutura devem ser minimizadas, fazendo sobressair os resultados das técnicas locais na análise dos pares galvânicos.

A literatura é rica em informações sobre a corrosão de ligas de Al da série 2000, com especial destaque para a liga 2024 (BUCHHEIT *et al.*, 2001; GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 1999; LEARD, BUCHHEIT, 2002; SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b), enquanto poucos resultados estão disponíveis sobre o comportamento de corrosão de ligas da série 7000 (BIRBILIS, CAVANAUGH, BUCHHEIT, 2006; de Wit, 2004; WLOKA, VIRTANEN, 2007).

Como primeira etapa do estudo foi investigado o comportamento eletroquímico da liga 7475 usando técnicas tradicionais fazendo-se variar a faixa de concentração dos íons sulfato em solução. A Figura 5.2 apresenta a variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função da concentração de íons sulfato em solução. A Figura mostra que, de uma maneira geral, o tempo necessário para o potencial atingir um valor estável nas soluções com diferentes concentrações de sulfato foi de 2 horas, estando este valor coerente com o determinado por outros autores para o Al e suas ligas em meios contendo este íon (van GHEEM, VERECKEN, Le PEN, 2002; KOLICS, THOMAS, WIECKOWSKI, 1995). Verifica-se ainda que, enquanto existe

pouca diferença entre as respostas obtidas em 1 e 10 mM, o PCA da liga na solução mais concentrada apresentou-se ligeiramente mais negativo.

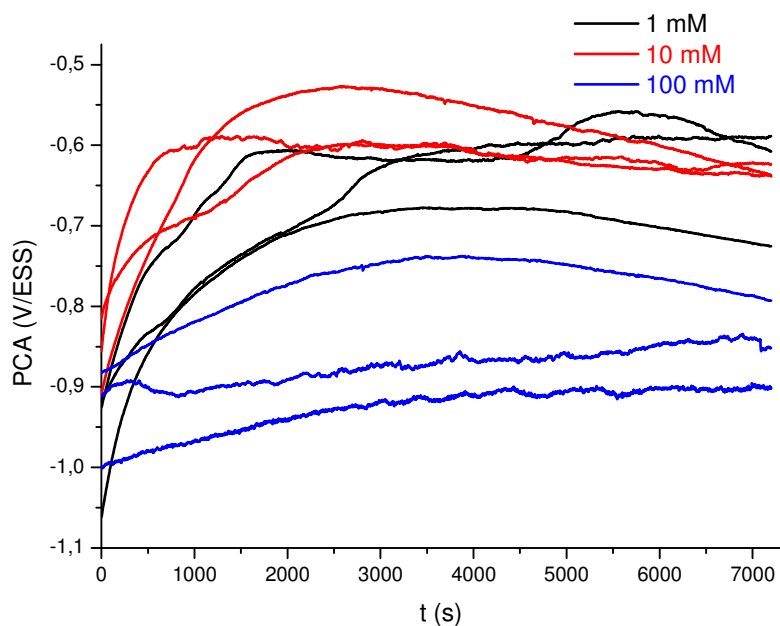


Figura 5.2: Variação do potencial de circuito aberto (PCA) para a liga de alumínio 7465-T761 em solução aquosa de sulfato de sódio em diferentes concentrações.

A Figura 5.3 apresenta curvas de polarização catódica para a liga 7475 nas soluções de Na_2SO_4 com concentrações 1, 10 e 100 mM. Para ilustrar a reprodutibilidade dos experimentos estão apresentadas no mínimo duas curvas para cada concentração. Verifica-se que existe uma dispersão das curvas em torno de um comportamento médio, indicando que, provavelmente, a microestrutura superficial do eletrodo de trabalho (ET), particularmente no que concerne à quantidade de IMs, deve influenciar o resultado de cada experimento realizado. Observa-se também que ocorre uma dispersão no valor do potencial de corrosão determinado a partir do início da curva, embora tenhamos tentado utilizar rigorosamente a mesma metodologia na preparação de cada ET. As curvas mostram também um claro controle por difusão, indicando que o oxigênio é a espécie que se reduz. Para todas as curvas obtidas a corrente no patamar de controle por difusão foi inferior a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Isto mostra que a reação não ocorre em toda a superfície do eletrodo de trabalho, e sim apenas sobre regiões preferenciais, uma vez que as correntes típicas

desta reação são da ordem de $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para metais mais ativos como o ferro, por exemplo, (WOLYNEC, 2003, p.68).

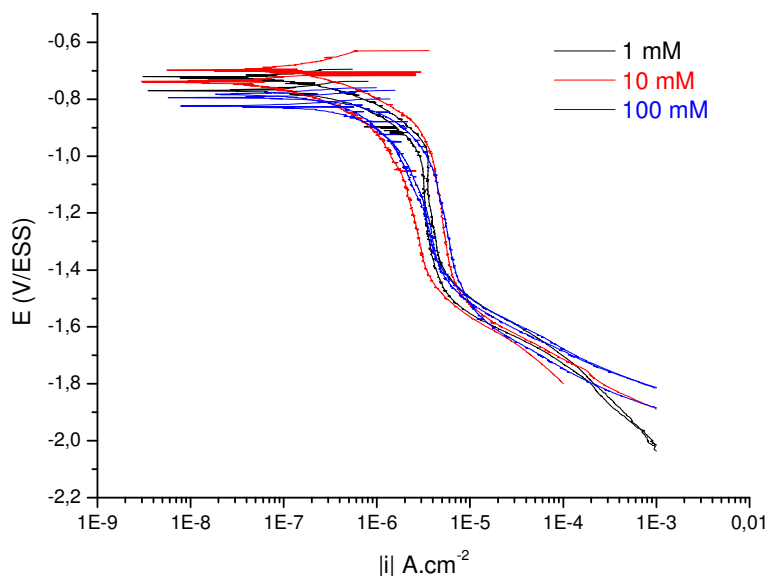
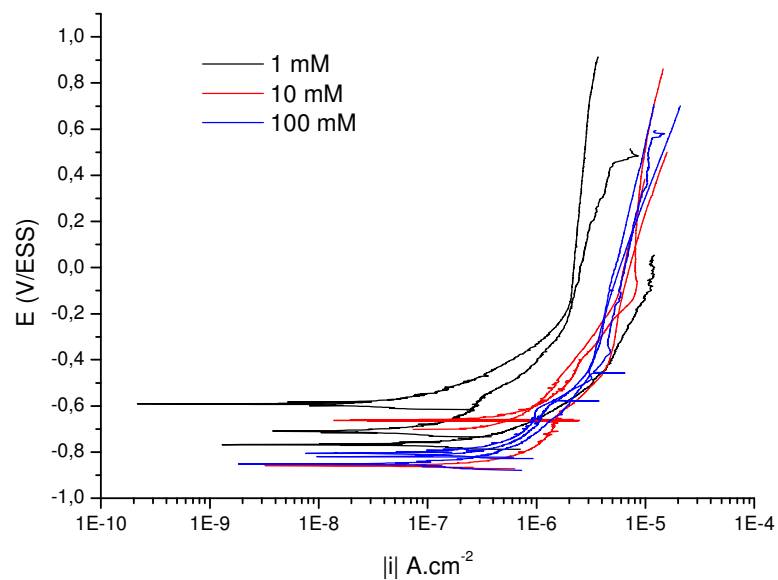


Figura 5.3: Curvas de polarização catódica para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações. Curvas obtidas após duas horas de imersão do eletrodo de trabalho nas diferentes soluções. Velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Curvas iniciadas em um potencial 30 mV mais positivo que o PCA.

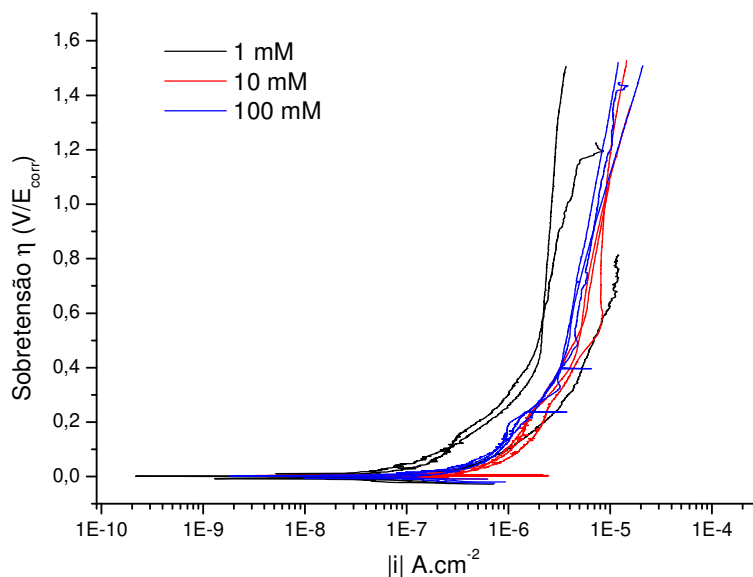
Como está documentado na literatura, as reações catódicas devem ocorrer principalmente sobre os IMs ricos em cobre e ferro, que são mais nobres em relação à matriz de Al (BIRBILIS, CAVANAUGH, BUCHHEIT, 2006; WLOKA, VIRTANEN, 2007). As curvas apresentadas na Figura 5.3 indicam que a variação na concentração de sulfato não influencia a resposta catódica da liga. Rice-Jackson, Horanyi e Wieckowski (1991), usando radiotraçadores, investigaram a adsorção de íons sulfato sobre a superfície do cobre. Os resultados apresentados por estes autores mostram que a adsorção de sulfato sobre o cobre é pouco sensível à variação da concentração do íon, e diminui bastante sob condição de polarização catódica. Resposta semelhante foi observada para a liga 2024-T3 por Kolics *et al.*, (1998a) na região de polarização catódica. Estes dois resultados podem explicar a falta de influência desta variável sobre a resposta catódica da liga, uma vez que os íons sulfato não tendem a interagir fortemente nem com os IMs (ricos em cobre) nem com a matriz da liga em potenciais catódicos. Este último efeito podendo estar relacionado à carga negativa adquirida pelo eletrodo quando polarizado catodicamente, que seria prejudicial à adsorção dos íons sulfato. Entretanto, é

importante ressaltar que a consulta da literatura mostra também que alguns autores determinaram que a adsorção do sulfato sobre o cobre é favorecida em potenciais catódicos e não ocorre quando o eletrodo se encontra polarizado anodicamente (BROWN, HOPE, 1995). Com relação a este trabalho, os resultados foram produzidos em solução de H_2SO_4 2 M, desta maneira quando o eletrodo se encontra polarizado anodicamente é possível que o intenso ataque do cobre tenha influenciado esta afirmação dos autores.

As curvas de polarização anódica para a liga 7475 estão apresentadas com o potencial em valores absolutos, Figura 5.4(a), e como sobretensão, Figura 5.4(b). Esta última representação permite verificar que, assim como para as curvas catódicas, o aumento da concentração de sulfatos não influencia nos valores de corrente anódica, uma vez que, para um mesmo valor de sobretensão observam-se correntes praticamente iguais em todas as curvas apresentadas, sendo este aspecto particularmente importante para baixas sobretensões. Desta maneira, assim como nas curvas catódicas, as diferenças observadas nas curvas apresentadas na Figura 5.4(a) devem-se à dispersão dos resultados experimentais devido a diferenças nas microestruturas dos diferentes ETs utilizados. As curvas mostram ainda que todos os eletrodos apresentaram comportamento passivo com corrente de passivação da ordem de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, e que, apesar da liga ter sido polarizada até potenciais bastante positivos ($\pm 1,5 \text{ V}$ em relação ao PCA), não foi verificada a ocorrência de um potencial de pites, mostrando que a matriz da liga não está propensa a sofrer este tipo de corrosão nos eletrólitos empregados.



(a)



(b)

Figura 5.4: Curvas de polarização anódica para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações: (a) potencial em valores absolutos; (b) em função da sobretensão (η). Curvas obtidas após duas horas de imersão do ET nas diferentes soluções. Velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Curvas iniciadas 30 mV abaixo do potencial de corrosão.

Todas as curvas apresentadas na Figura 5.4 mostram que, embora o eletrodo permaneça passivo, a corrente aumenta lentamente e de maneira progressiva com o aumento do potencial. Este tipo de resposta pode ter duas origens: o espessamento defeituoso da camada passiva com o aumento do potencial ou então ocorre uma ativação progressiva de pontos anódicos. Rice-Jackson, Horanyi e Wieckowski (1991), mostram que a adsorção de íons sulfato sobre o cobre é muito favorecida em potenciais anódicos. Por sua vez Kolics, Polkinghome e Wieckowski (1998b) mostram que a adsorção de sulfatos com o aumento potencial aumenta em Al puro e permanece constante para a liga 2024-T3 (KOLICS, THOMAS, WIECKOWSKI, 1995), sendo provavelmente este último tipo de resposta a que prevalecerá na liga 7475. Levando-se em conta o fato de que o sulfato contribui para a passivação do Al (CARBONINI *et al.*, 1997; van GHEEM, VEREECKEN Le PEN, 2002; ØVARI, TOMCSÁNYI, TÚRMEZEY, 1988) e que tem sido relatado na literatura que este íon é agressivo ao cobre causando corrosão por pites (CHRISTY *et al.*, 2004; DUTHIL, MANKOWSKI, GIUSTI, 1996; MANKOWSKI, DUTHIL, GIUSTI, 1997) sugere-se que a ativação dos IMs ricos em cobre seja responsável por este aumento de corrente. Porém este aspecto será discutido com mais detalhes quando da caracterização microestrutural do material após ensaios de polarização, e da discussão dos ensaios realizados com o eletrodo de disco rotatório (EDR).

A Figura 5.5(a) apresenta diagramas de Nyquist para a liga 7475 nas soluções com diferentes concentrações de sulfato. Para ilustrar a reprodutibilidade dos resultados é apresentado mais de um diagrama para cada concentração estudada. Assim como nos demais resultados eletroquímicos, os diagramas apresentaram uma dispersão em torno de um comportamento médio, indicando a ausência de influência desta variável sobre os valores de impedância. Na Figura 5.5(b) diagramas selecionados são apresentados nas representações de Nyquist e de Bode, nos quais é possível identificar claramente a existência de dois arcos capacitivos. Adotando a interpretação usual para as ligas de Al na condição passiva (AOKI *et al.*, 2001; SRINIVASAN, MITAL, 1994; ZHOU *et al.*, 2009), o arco em altas frequências (AF) pode ser atribuído à contribuição da camada passiva (capacitância em paralelo com a resistência dos poros) em cascata com o carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de cargas. Estas duas constantes de tempo não podendo ser dissociadas por responderem na mesma faixa de frequências. Por sua

vez, o arco em baixas frequências (BF) deve-se às etapas mais lentas dos processos corrosivos. Como este arco não apresenta indícios claros de controle por difusão, o que o associaria diretamente à reação de redução do oxigênio, fica difícil associá-lo à contribuição da reação anódica ou catódica, uma vez que as curvas de polarização também não foram influenciadas pela concentração de sulfato em solução.

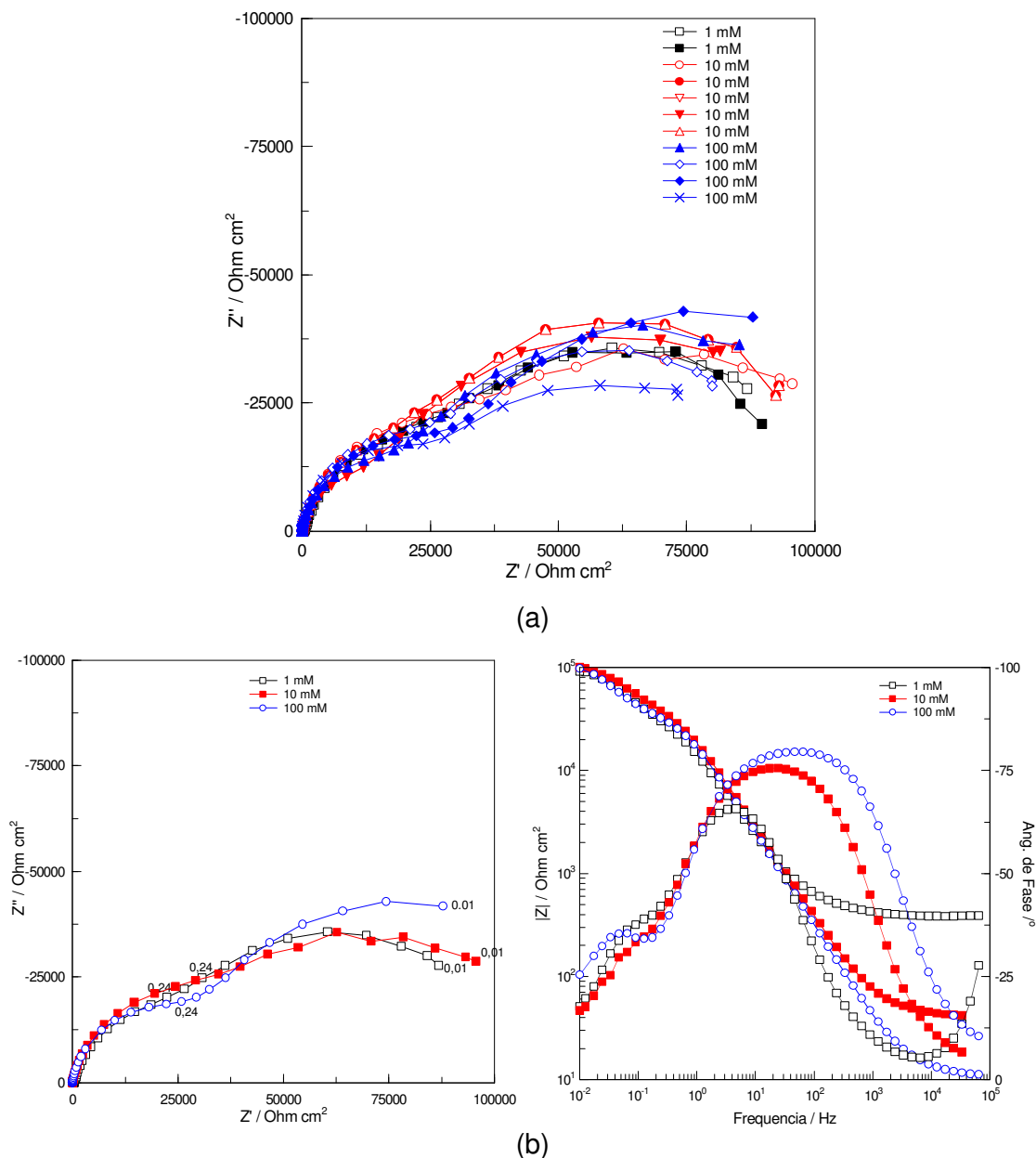


Figura 5.5: Diagramas de impedância para a liga de alumínio 7475-T761 em solução de sulfato de sódio com diferentes concentrações: (a) diagramas de Nyquist apresentando a reprodutibilidade dos resultados, (b) diagramas selecionados nas representações de Nyquist e de Bode. Diagramas obtidos após duas horas de imersão do eletrodo de trabalho nas diferentes soluções.

Na literatura existem poucos trabalhos onde a espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS) foi utilizada para estudar o comportamento eletroquímico de ligas de Al sem revestimento, e conforme já citado, o meio eletroquímico normalmente utilizado é o NaCl e a liga mais estudada é a 2024. Poucos trabalhos são encontrados no qual o meio de sulfato é utilizado e este, quando presente, é utilizado em conjunto com íons cloreto.

Zhou *et al.* (2009) em medidas de impedância realizadas em meio de Na₂SO₄ (na forma de filme com espessura de 1 cm) com a liga de Al 7075 também verificam a presença de duas constantes de tempo (pelo diagrama de Bode, ângulo de fase), sendo que o diagrama de Nyquist era composto apenas por um arco capacitivo (ou seja, as constantes de tempo não estavam dissociadas).

Já REHIM, HASSAN e AMIN (2002) realizando medidas sobre o Al puro e sobre ligas de Al ricas em cobre ou Si, em meio de sulfato de sódio 0,5 mol/L detectaram em BF um arco indutivo que foi associado aos processos de adsorção ou penetração de sulfato na camada passiva, fato este que não foi observado nos diagramas da Fig. 5.5.

Nos diagramas de ângulo de fases da Figura 5.5(b) as constantes de tempo AF, associadas à camada de óxido, se apresentam mais capacitivas com o aumento da concentração de íons sulfato. Isto pode dar a falsa impressão de que camadas passivas com melhor qualidade são formadas nas soluções mais concentradas. Entretanto esta diferença deve-se basicamente à variação na resistência do eletrólito que afeta de maneira bastante importante a resposta AF dos diagramas de ângulo de fases. Comentários mais aprofundados a respeito deste tipo de resposta bem como sobre o tratamento para minimizá-lo podem ser encontrados nos trabalhos publicados por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006) e por Queiroz e colaboradores (QUEIROZ *et al.*, 2008; QUEIROZ, 2008). De acordo com estes autores o verdadeiro ângulo de fases em AF pode ser obtido se for subtraído da parte real da impedância o valor da resistência do eletrólito, porém este tratamento está fora do escopo do presente trabalho.

Para os diagramas apresentados na Figura 5.5(b) a espessura da camada de óxido foi estimada utilizando o procedimento apresentado por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006) e por Bryan *et al.*, (2010). Para isto, traça-se um gráfico do módulo da parte imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência, como representado na Figura 5.6, que foi construída a partir do resultado de impedância obtido na concentração de Na_2SO_4 1 mM e apresentado na Figura 5.5(b). A inclinação da reta deste gráfico na região de altas para médias frequências (na qual temos a resposta da camada de óxido) fornece o parâmetro α (0,76), que pode ser utilizado para obter um coeficiente relacionado ao CPE, denominado Q_{eff} , por meio da equação 5.1.

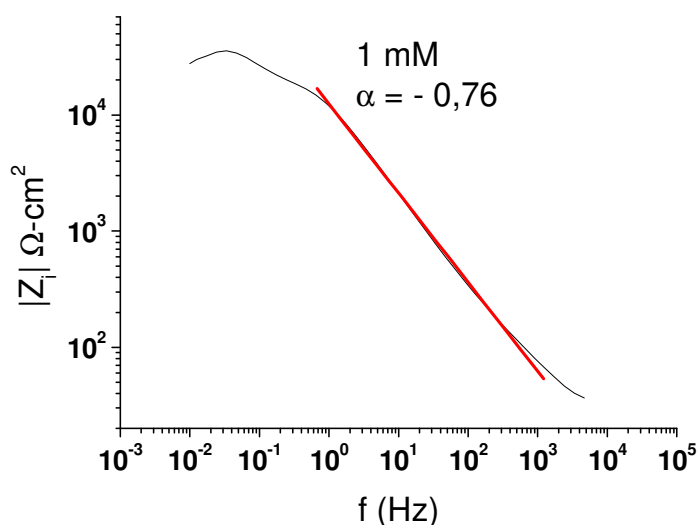


Figura 5.6: Determinação do parâmetro α , de acordo com o procedimento apresentado por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006) para cálculo de Q_{eff} . Gráfico determinado a partir do diagrama de impedância para a liga de Al 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 1 mM apresentado na Figura 5.5(b).

$$Q_{\text{eff}} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Com a equação 5.1 calcula-se o valor de Q_{eff} para cada frequência experimental, e traça-se um gráfico logarítmico em função da própria frequência, como representado na Figura 5.7. Neste gráfico a região com valor constante, que corresponde à mesma faixa de frequência utilizada na Figura 5.6 para a determinação de α , fornece o valor de Q_{eff} .

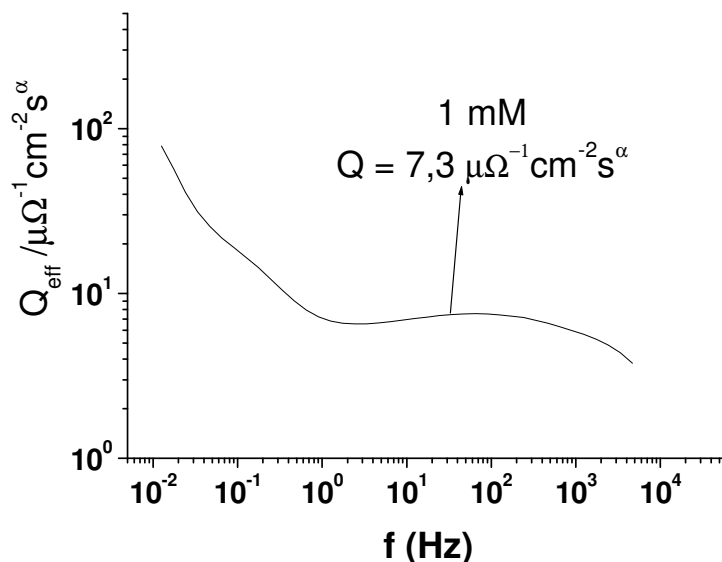


Figura 5.7: Determinação de Q_{eff} de acordo com o procedimento apresentado por Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006). Gráfico determinado a partir do diagrama de impedância para a liga de Al 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 1 mM apresentado na Figura 5.5(b).

Com os valores de Q_{eff} e de α , utiliza-se a equação 5.2 para obter a capacitância efetiva C_{eff} . Os valores de R_e e R_t usados nesta fórmula podem ser obtidos por ajuste dos diagramas experimentais de impedância com circuito equivalente ou por extrapolação do arco capacitivo AF. Neste trabalho os valores foram obtidos por ajuste com circuitos equivalentes. Como exemplo, as Figuras 5.8(a) e (b) apresentam, respectivamente, o circuito equivalente utilizado, e a comparação entre o diagrama experimental e o ajustado para a liga 7475 imersa em Na_2SO_4 100 mM, onde é possível observar um ajuste adequado dos dados experimentais. A qualidade do ajuste obtido com as demais concentrações foi semelhante, com erros nas estimativas sempre inferiores a 10 %.

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

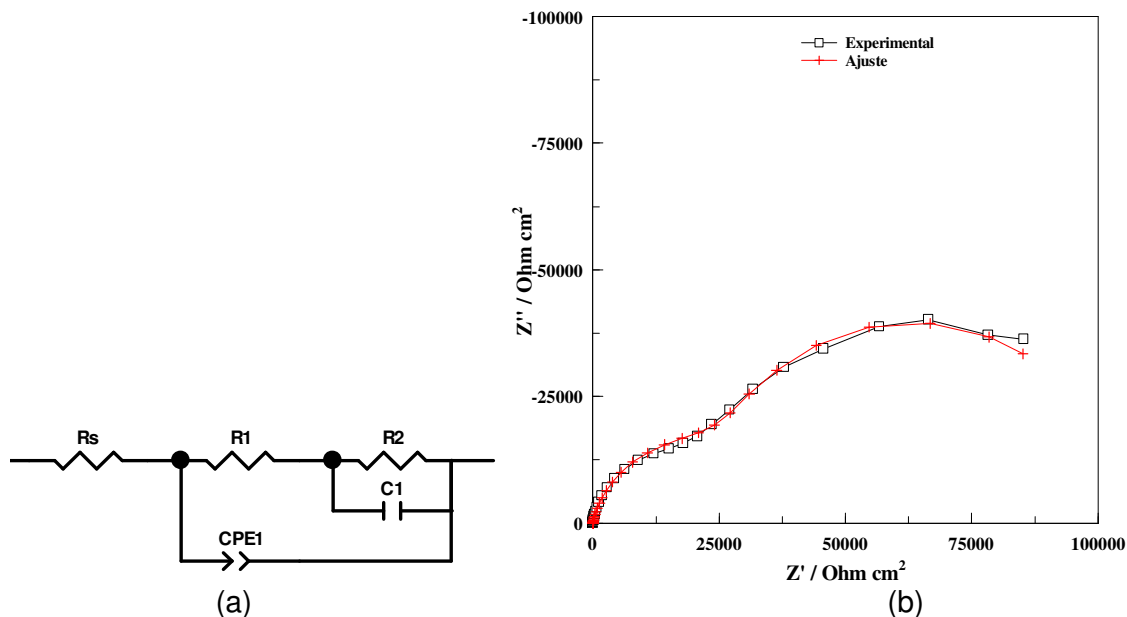


Figura 5.8: Circuito equivalente (a) e comparação entre o diagrama experimental e o ajustado com o circuito equivalente (b). Resultado experimental para liga de alumínio 7475-T756 em solução de Na_2SO_4 100 mM. Corresponde ao mesmo diagrama apresentado na Figura 5.5(b).

Uma vez obtida a C_{eff} a espessura da camada de óxido pode ser estimada a partir da equação 5.3, onde ε corresponde à constante dielétrica do óxido de alumínio (aproximadamente 10), ε_0 à constante dielétrica do vácuo ($8,854187817 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$) e “ d_{eff} ” a espessura da camada de óxido.

$$C_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d_{\text{eff}}} \quad (\text{eq. 5.3})$$

A Tabela 5.2 apresenta os valores das estimativas das espessuras das camadas de óxido de Al formadas nas soluções com as diferentes concentrações de sulfato utilizadas, assim como os valores de todos os parâmetros que permitem calculá-las usando as equações 5.1, 5.2 e 5.3. Os parâmetros foram obtidos a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.5(b). Os valores estimados foram da ordem de dezenas de nanômetros, o que é coerente para a espessura de camadas de óxido naturalmente formadas (DAVIS, 1999, p. 26), verifica-se que a variação da concentração de sulfato pouco influenciou na espessura da camada formada.

Tabela 5.2: Estimativas das espessuras das camadas de óxido (d_{eff}) sobre a liga de alumínio 7475-T761 exposta a diferentes concentrações de Na_2SO_4 . Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.5(b).

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ mM	α	Q_{eff} $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha$	Re Ωcm^2	Rt Ωcm^2	C_{eff} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	d_{eff} (nm)
1	0,76	7,3	405	53600	1,15	7,7
10	0,85	2,5	43	54800	0,5	17,8
100	0,86	4,1	12	39000	0,9	9,8

5.3. Análises por MEV – EDS da microestrutura da liga 7475-T761 após imersão em meio de sulfato naturalmente aerado e em condição estacionária (0 rpm)

A próxima etapa do trabalho consistiu em avaliar por MEV-EDS a corrosão da liga 7475 após imersão nos eletrólitos teste. Como os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que a variação na concentração de sulfato não influenciava o comportamento de corrosão do material, a maioria das observações foi realizada após imersão em soluções de Na_2SO_4 1 mM ou 10 mM.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam, respectivamente, imagens obtidas por MEV após amostras da liga 7475 terem permanecido imersas durante 2 horas em solução de Na_2SO_4 com concentração 1 mM ou 10 mM. Em cada Figura está apresentada uma imagem geral da superfície da amostra (a) e o detalhe de um IM corroído (b), sendo que as primeiras foram obtidas com elétrons retroespalhados e as segundas com elétrons secundários. As duas imagens mostram claramente que a corrosão é iniciada nas vizinhanças dos IMs, a origem deste processo será discutida posteriormente. Na superfície da liga existem pequenos buracos que podem ter sido originados tanto a partir do arrancamento de IMs durante a etapa de lixamento e polimento, vide Figura 5.1, como também da dissolução/destacamento destas partículas da superfície da liga, não sendo originários da corrosão por pites da matriz. Nas Figuras 5.9(b) e 5.10(b), obtidas com aumentos de 10.000 X, observa-se a presença de trincheiras ao redor dos IMs e de pequenas partículas esbranquiçadas de dimensões submicrométricas depositadas sobre a matriz adjacente. As análises da superfície da matriz da liga em regiões livres dos IMs não indicaram a ocorrência de corrosão localizada.

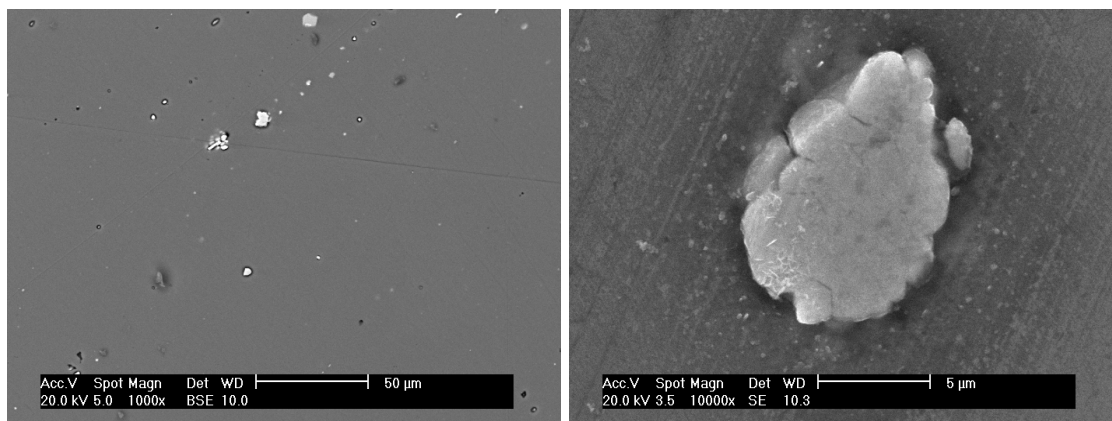


Figura 5.9: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após 2 horas de imersão na solução de Na₂SO₄ 1 mM: (a) vista geral, obtida por elétrons retroespalhados; (b) detalhe de um IM, obtida por elétrons secundários.

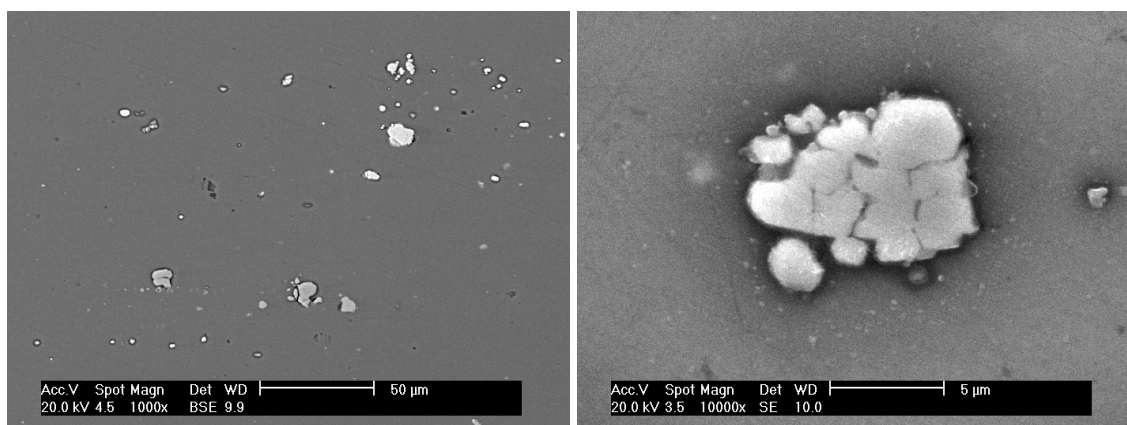


Figura 5.10: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após 2 horas de imersão na solução de Na₂SO₄ 10 mM: (a) vista geral, obtida por elétrons retroespalhados; (b) detalhe de um IM, obtida por elétrons secundários.

A comparação entre as micrografias apresentadas nas Figuras 5.9 e 5.10 mostra um ataque semelhante da liga nas soluções com diferentes concentrações de sulfato. Como estas amostras permaneceram imersas nas soluções com diferentes concentrações por aproximadamente 2 horas, o que corresponde a um período semelhante àquele empregado nos ensaios eletroquímicos (item 5.2), estes resultados confirmam que, para este intervalo de tempo de imersão, o aumento da concentração de íons sulfato não acelera a corrosão da liga.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão apresentadas, respectivamente, imagens da liga 7475 obtidas após 48 horas de imersão nas soluções com concentrações 1 mM e 10 mM.

A análise das micrografias da Figura 5.11 permite verificar que ocorre um alargamento das trincheiras entre os IMs e a matriz quando se compara com as imagens apresentadas na Figura 5.9(b), e também que os IMs se encontram mais fortemente atacados (Figura 5.11(b)). Observa-se também a presença de um anel esbranquiçado em torno de todos os IMs corroídos.

Os IMs circundados na Figura 5.11(a) tiveram sua composição analisada por EDS. A Tabela 5.3 apresenta as quantidades médias e os desvios padrão para os três principais constituintes dos IMs: Al, Cu e Fe, e também para o oxigênio, que foi detectado em todos eles. Os resultados mostram que ocorre uma grande diminuição no teor de Al nos IMs, quando comparado com a liga simplesmente polida, Tabela 5.1, indicando a corrosão preferencial deste elemento. Por sua vez, o grande desvio padrão associado às determinações mostra um processo de corrosão desigual entre os diferentes IMs. Com relação aos elementos Fe e Cu houve um enriquecimento dos IMs, quando comparados à liga polida, o que é consequência da corrosão preferencial do Al. Houve também um aumento no teor de oxigênio sobre os IMs indicando a formação de óxidos. Para todos os IMs o teor de enxofre determinado pelas análises EDS foi de aproximadamente 0,5 %, indicando que não ocorre a formação de uma grande quantidade de produtos de corrosão ricos neste elemento.

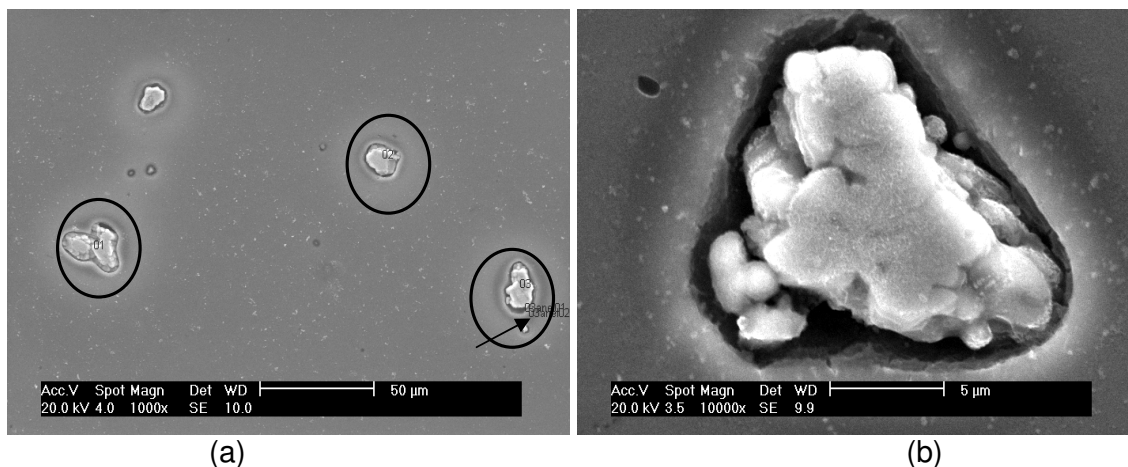


Figura 5.11: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após 48 horas de imersão na solução de Na₂SO₄ 1 mM: (a) vista geral; (b) detalhe de um IM. Imagens obtidas por elétrons secundários.

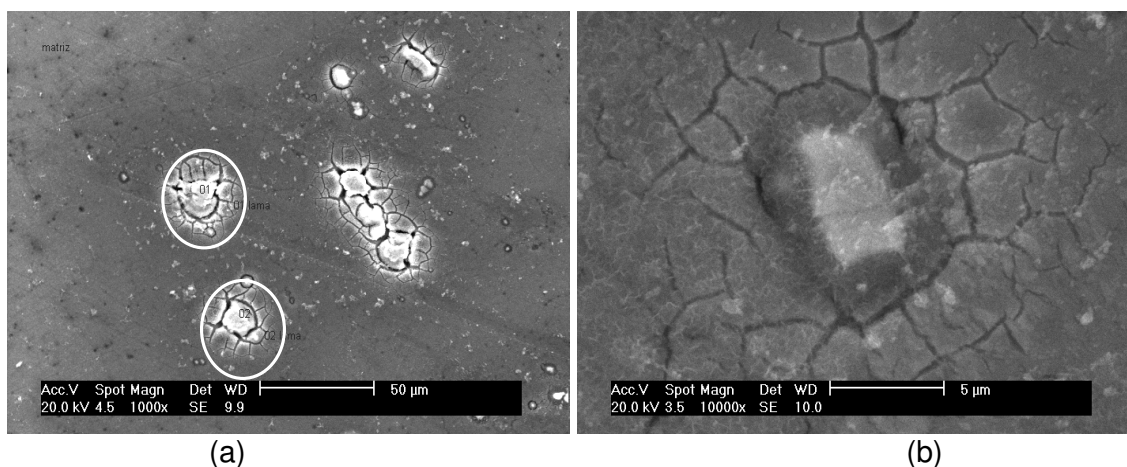


Figura 5.12: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após 48 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 10 mM: (a) vista geral; (b) detalhe de um IM. Imagens obtidas por elétrons secundários.

Tabela 5.3: Composição determinada por EDS para os IMs após imersão da liga 7475-T756 durante 48 horas em solução de Na_2SO_4 1 mM ou 10 mM. Percentagem em peso (m/m)

Elementos	Al	Cu	Fe	O
Na_2SO_4 1 mM				
Média	30,21	39,76	16,31	8,21
Desvio Padrão	11,5	4,77	1,73	2,20
Na_2SO_4 10 mM				
Média	35,49	37,26	16,20	7,16
Desvio Padrão	10,86	7,08	2,12	1,77

Ainda com relação à região apresentada na Figura 5.11(a), foi realizada análise EDS no anel esbranquiçado em volta do IM 03 (região indicada com a seta) em dois locais diferentes. O teor médio de Cu determinado nestas regiões foi de 2,5% (em peso), enquanto na matriz polida este teor é de $1,810 \pm 0,162$, o que indica um enriquecimento em cobre nesta região (o teor dos demais elementos determinados foi compatível com a composição da matriz). A análise da superfície da matriz longe dos IMs mostra a presença de partículas submicrométricas distribuídas de maneira uniforme sobre toda a superfície, porém, devido às dimensões reduzidas das mesmas, não foi possível a realização de análises por EDS de modo a confirmar sua composição. A hipótese é que estas partículas submicrométricas tenham sido originadas a partir da corrosão do cobre dos IMs, o mecanismo será brevemente discutido posteriormente.

Nas micrografias da Figura 5.12, obtidas em uma amostra imersa durante 48 horas em solução de Na_2SO_4 10 mM, verifica-se claramente que o processo corrosivo está mais acentuado do que na Figura 5.11 tanto no que concerne à matriz (que também apresenta corrosão em torno das partículas submicrométricas distribuídas sobre a superfície) como aos IMs. Isto demonstra que o aumento da concentração de sulfato pode ser um fator importante para a corrosão da liga em períodos mais longos de imersão. Porém, como pode ser verificado na Tabela 5.3, a análise da composição média dos IMs forneceu valores semelhantes para as duas soluções, e que se encontram dentro da variação do desvio padrão, não permitindo qualquer tipo de avaliação quantitativa. Para a solução mais concentrada, vários dos IMs observados encontravam-se envolvidos em uma capa de produtos de corrosão com aparência gelatinosa (Figura 5.12(b)), cuja análise mais detalhada revelou ser uma espécie de fina ramificação dendrítica.

A análise da Figura 5.12(a) mostra ainda dois aspectos relevantes a serem discutidos, o primeiro é a presença das partículas submicrométricas espalhadas sobre toda a superfície do eletrodo (também observável na Figura 5.11(a)), e a segunda a ocorrência de um precipitado com aparência de lama seca nas vizinhanças dos IMs. Com relação às partículas elas se apresentam maiores e mais esbranquiçadas que aquelas detectadas na amostra imersa na solução menos concentrada, indicando que, provavelmente, são mais ricas em oxigênio. Porém o tamanho reduzido das mesmas não permitiu a análise por EDS de modo a elucidar este aspecto. Já na região do precipitado foram realizadas análises EDS que revelaram teores de Zn e de Cu superiores ao da matriz, aproximadamente 8,7% e 2,3%, respectivamente, indicando que este produto de corrosão pode ser rico nestes dois elementos (análises realizadas sobre a matriz da mesma amostra em outras regiões mostrou 6,7 % de Zn e 1,8% de cobre, portanto dentro da composição média da liga). O enxofre foi detectado nesta região, porém em quantidade semelhante à verificada em todas as outras regiões da amostra, aproximadamente 0,5%, não permitindo associar este produto de corrosão a algum tipo de sulfato.

Nas ligas de Al de elevada resistência mecânica a corrosão localizada está sempre associada à presença de IMs. Diversos trabalhos (BUCHHEIT, *et al.*, 1997; PALOMINO, AOKI, de MELO, 2006; QUEIROZ *et al.*, 2008; ZHU, van Ooij, 2003b) mostram que, durante o processo corrosivo, os IMs passam por um processo de

dissolução preferencial de seus componentes menos nobres, que os tornam mais nobres que a matriz e desencadeiam a corrosão localizada desta última em seu entorno, havendo ainda controvérsias quanto à etapa que dá início a este processo. Porém a grande maioria dos estudos foi desenvolvida para a liga 2024-T3 e em meios contendo cloretos, que tendem a desestabilizar a película passiva do Al. A presença de sulfatos foi abordada apenas em poucas investigações e, mesmo assim, na presença de cloretos (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003) ou de perclorato (KOLICS, POLKINGHORNE, WIECKOWSKI, 1988b).

O mecanismo de corrosão mais aceito para os IMs das ligas de Al está desenvolvido para as partículas Al-Cu-Mg, presentes na microestrutura da liga 2024. Diversos autores mostram que a etapa inicial da corrosão consiste em um processo de desligamento (*dealloying*) destes IMs, a partir da oxidação do Al e do Mg, deixando um remanescente esponjoso rico em cobre que é catódico em relação à matriz, provocando a corrosão desta última no entorno (BUCHHEIT, *et al.*, 1997; SCHMUTZ, FRANKEL, 1998b; SUTER, ALKIRE, 2001). A atividade eletroquímica desenvolvida entre as duas regiões provoca um aumento localizado do pH na interface entre os IMs e a matriz, o que provoca a despassivação desta última acelerando a corrosão e provocando o aparecimento de trincheiras (*trenching*) nos arredores dos IMs (ZHU, van OOIJ, 2003a).

De acordo com o mecanismo proposto, o movimento da solução provoca o destacamento de micropartículas de cobre do remanescente esponjoso, e que se depositariam sobre a superfície da matriz criando microcélulas galvânicas (BUCHHEIT, *et al.* 1997). Mecanismo semelhante para o início do processo de corrosão dos IMs Al-Cu-Fe-Mn, também presentes na microestrutura da liga 2024, foi proposto por Queiroz e colaboradores (QUEIROZ, 2008; QUEIROZ *et al.*, 2008), para imersão em soluções pouco concentradas de cloreto, porém estes autores não discutiram a deposição de partículas ricas em cobre sobre a superfície da liga.

Blanc e colaboradores (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003) estudando a corrosão da liga 2024 em meios contendo cloreto e sulfato, propuseram um mecanismo diferente do discutido no parágrafo precedente para o início da corrosão dos IMs Al-Cu-Mg. Para estes autores, no início do processo, ocorre um ataque generalizado dos IMs.

Posteriormente, os íons de cobre que passaram para a solução se depositam sobre a matriz devido ao efeito de deslocamento galvânico, provocando a formação microcélulas galvânicas em toda a superfície. O mecanismo proposto por estes autores parece estar fortemente relacionado à presença de sulfatos e sua agressividade em relação ao cobre metálico.

A observação dos IMs das Figuras 5.11 e 5.12 mostra claramente que os mecanismos de corrosão associados aos IMs descritos no parágrafo acima também se aplicam para a liga 7475 imersa em meio de sulfato. Porém, como já frisado, a análise da matriz longe dos IMs (Figuras 5.11(a) e 5.12(a)) mostra a presença de partículas submicrométricas depositadas de modo quase uniforme sobre toda a superfície, as quais, devido às dimensões reduzidas, não foi possível analisar por EDS de modo a confirmar sua composição, mas que supomos que sejam ricas em cobre. Esta distribuição generalizada apóia o mecanismo de oxidação do cobre e posterior deposição por deslocamento galvânico como proposto por Blanc e colaboradores (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003) para o início da corrosão dos IMs. A possibilidade de deposição uniforme de micropartículas de cobre destacadas do remanescente esponjoso a partir do movimento mecânico da solução é improvável de ocorrer sobre toda a superfície. Entretanto, é interessante destacar que os ensaios realizados em tempos mais longos de imersão mostraram claramente o empobrecimento em Al dos IMs, provocando um enriquecimento em Cu e Fe, o que, certamente, alimenta o efeito galvânico, e também a formação das trincheiras. O aumento do pH local na interface IM/matriz agrava este processo por atacar quimicamente a camada de óxido expondo a matriz desprotegida ao ataque do meio e ao efeito galvânico com os IMs adjacentes.

Com a finalidade de obter informações mais precisas sobre o efeito da alcalinização local na corrosão dos IMs e da matriz adjacente, amostras da liga 7475 foram imersas em solução de Na_2SO_4 10 mM sem e com tampão pH 6,9 – KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/ Na_2HPO_4 (0,25 mol/L) – e imediatamente polarizadas catodicamente durante 40 minutos a -1,2 V (ESS), potencial que se situa no patamar de controle por difusão para a reação de redução do oxigênio. Em seguida as superfícies das amostras foram observadas por MEV-EDS. As Figuras 5.13(a) e (b) apresentam, respectivamente, a imagem geral da superfície da liga e o detalhe de um IM corroído

após ensaio na solução não tamponada. Já as Figuras 5.13(c) e (d) apresentam imagens equivalentes após imersão na solução tamponada. A comparação entre as Figuras 5.13 (a) e (c) confirma o efeito do pH na corrosão catódica da matriz nas imediações dos IMs, pois verifica-se que para o eletrodo imerso na solução não tamponada ocorreu atividade em torno de praticamente todos os IMs, o mesmo não tendo sido verificado quando o material foi imerso na solução tamponada, onde apenas alguns IMs apresentaram algum tipo de atividade.

A Tabela 5.4 apresenta a composição química, determinada por EDS, de diversos IMs de cada um dos eletrodos. Para o ensaio realizado na solução não tamponada verifica-se a diminuição do teor de Al nos IMs e o aumento no teor de cobre e Fe, confirmando que o aumento local do pH ataca quimicamente o Al. Observa-se também que os teores destes três elementos são compatíveis com aqueles apresentados na Tabela 5.3, indicando que o eletrodo se encontra em uma situação semelhante ao PCA. Já os IMs da amostra imersa na solução tamponada apresentam composições semelhantes à encontrada na matriz da liga (Tabela 5.1) confirmando o efeito do aumento local do pH.

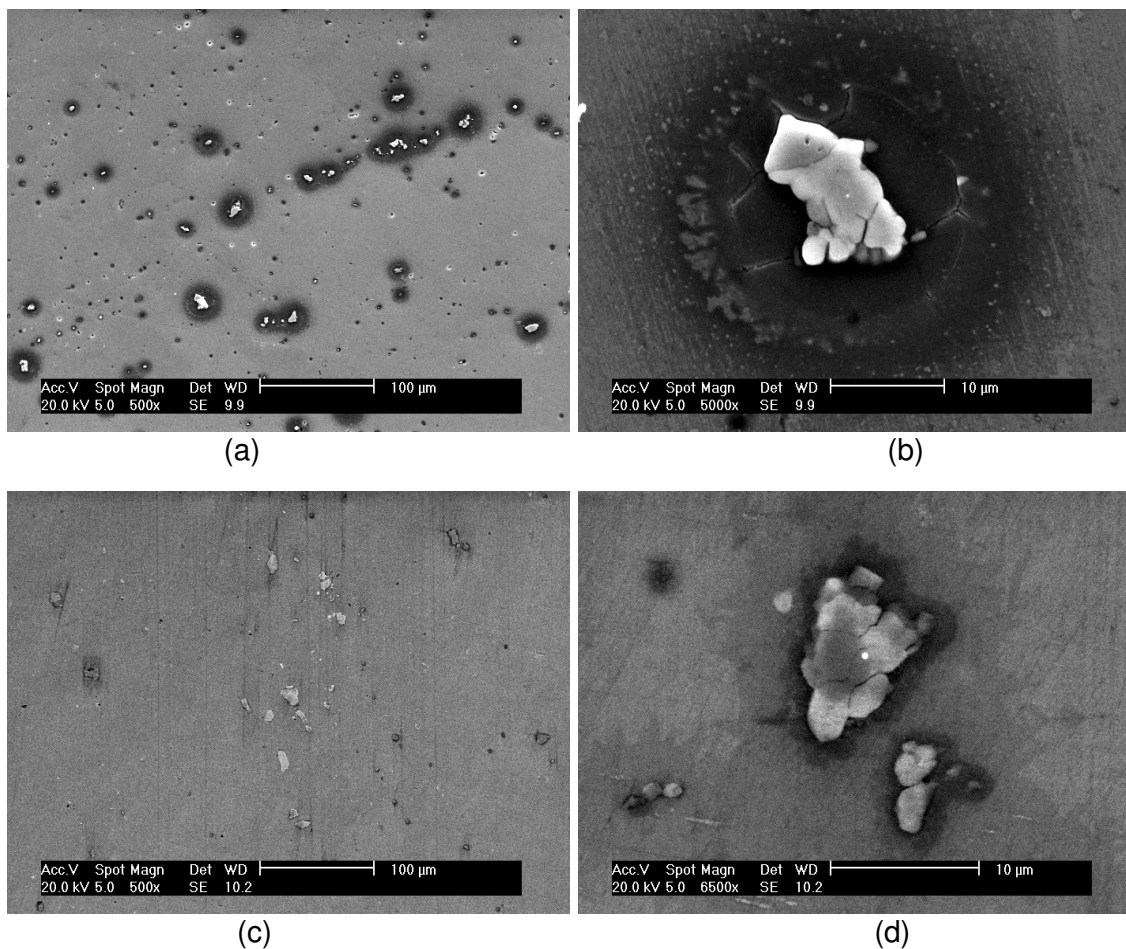


Figura 5.13: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Al 7475-T756 após polarização catódica no patamar de difusão da reação de redução do oxigênio durante 40 minutos em solução de Na_2SO_4 10 mM não tamponada (a/b) e tamponada a pH 6,9 em solução KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/ Na_2HPO_4 (0,25 mol/L) (c/d). Imagens obtidas por elétrons secundário.

Tabela 5.4: Composição química determinada por EDS para IMs selecionados em amostras da liga de alumínio 7475-T761 imersas em solução de Na_2SO_4 10 mM sem e com tampão de KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/ Na_2HPO_4 (0,25 mol/L) (pH = 6,9) e imediatamente polarizadas catodicamente durante 40 minutos em um potencial correspondente à região de controle por difusão para a reação de redução do oxigênio. Percentagem em peso. Potencial aplicado -1,2 V (ESS)

Elementos	Al	Cu	Fe	O
Solução não tamponada				
Média	29,18	42,34	17,62	7,32
Desvio Padrão	1,88	1,04	0,40	0,53
Solução tamponada a pH 6,9 em solução KH_2PO_4 (0,25 mol/L)/Na_2HPO_4 (0,25 mol/L)				
Média	53,96	28,62	12,48	1,44
Desvio Padrão	3,30	2,80	1,49	0,23

A Figura 5.14 apresenta as curvas cronoamperométricas obtidas durante a realização dos experimentos de polarização catódica cujas micrografias foram apresentadas na Figura 5.13. Observa-se que, apesar do processo corrosivo da liga ter sido bem mais intenso quando a amostra foi imersa na solução não tamponada, a corrente catódica líquida correspondente a esta condição experimental foi bem menor, o que parece indicar uma menor atividade catódica. Leclère e Newman (2002), investigando a reação catódica em ligas binárias Al-1%Cu e Al-4%Cu, verificaram respostas de corrente semelhantes, ou seja, elevação da corrente catódica líquida quando eletrodos sob condição de polarização catódica eram removidos de uma solução não tamponada para uma tamponada. Os autores propuseram que, na solução não tamponada, o aumento do pH provocado pela “corrosão catódica” da solução sólida AlCu desloca o PCA do sistema para valores mais negativos e muito próximos ao valor do potencial catódico aplicado. Desta maneira, a corrente líquida catódica torna-se pequena. No estudo desenvolvido (LECLÈRE, NEWMAN, 2002) foi também acompanhada a evolução do PCA com o pH, verificando-se que o primeiro diminuía com o aumento do segundo. Portanto, em semelhança aos resultados encontrados por estes autores para as ligas binárias, propõe-se que, também para a liga 7475, ocorra uma despolarização da reação anódica de dissolução do Al devido ao aumento local do pH. Portanto, a corrosão observada na superfície do eletrodo da Figura 5.13(a), além de refletir a corrosão química, também se deve a uma intensa atividade eletroquímica provocada pelo aumento do pH interfacial.

Para o eletrodo imerso na solução tamponada a corrente catódica líquida é maior. Como nesta situação, devido à presença do tamponante, o pH praticamente não se modifica, não ocorre nem corrosão considerável do eletrodo nem despolarização da reação anódica, embora alguns IMs tenham sido ativados, o que demonstra a enorme suscetibilidade da liga a aumentos no pH interfacial. A composição dos IMs após o processo de polarização catódica nesta solução (Tabela 5.4) dá suporte a esta hipótese.

Com relação aos valores de corrente catódica apresentados na Figura 5.14, observa-se que os mesmos são bem superiores aos mostrados nas curvas de polarização catódica (Figura 5.3), sendo aproximadamente uma ordem de grandeza maior para a solução não tamponada e duas ordens de grandeza para a solução

tamponada. Estes resultados põem em evidência as diferenças de resposta entre os resultados de experimentos potenciodinâmicos (Figura 5.3), onde não se espera o sistema atingir o estado estacionário para registro da corrente, e os potencioestáticos, onde a corrente é registrada após o sistema ter atingido o estado estacionário. Os valores de corrente na solução tamponada são compatíveis com aqueles obtidos por Deslouis *et al.* (1988) para o cobre imerso em solução neutra de NaCl 0,5 M. É importante frisar que, para os ensaios apresentados nesta Figura, foi observada também uma leve evolução de hidrogênio, o que contribui para aumentar ainda mais a corrente catódica resultante.

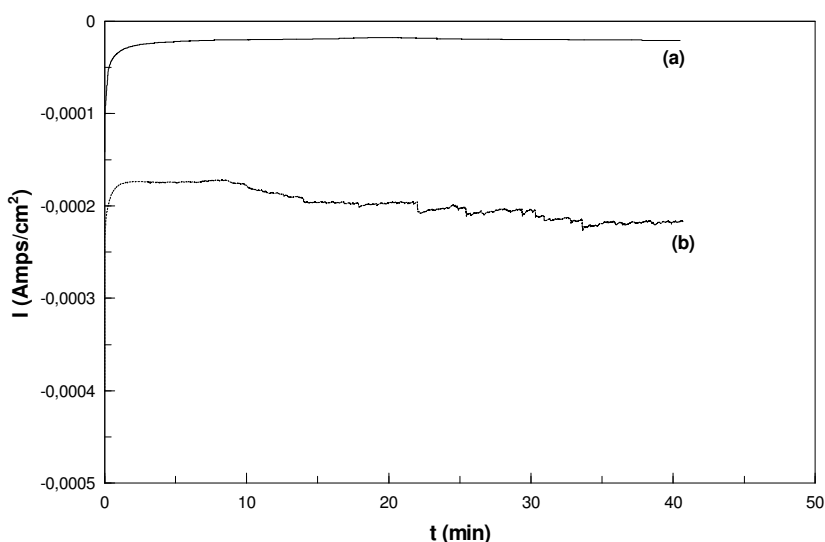


Figura 5.14: Curvas cronoamperométricas obtidas durante polarização catódica da liga de alumínio 7475-T761 em solução de Na₂SO₄ 10 mM não tamponada (a) e tamponada a pH 6,9 em solução KH₂PO₄ (0,25 mol/L)/Na₂HPO₄ (0,25 mol/L) (b). Potencial aplicado – 1,2 V (ESS).

À semelhança da micrografia da Figura 5.12(b), a imagem da Figura 5.13(b) mostra a formação de produtos de corrosão com morfologia de lama seca nas proximidades dos IMs corroídos. Este tipo de produto de corrosão estava presente em diversas amostras polarizadas catodicamente. Análises por EDS foram realizadas em várias destas regiões e os resultados estão apresentados na Tabela 5.5, que também exhibe resultados de caracterização por EDS de regiões do mesmo eletrodo onde estes produtos não estavam presentes. Os resultados mostram uma composição bastante complexa, com aumento nos teores dos elementos Cu, Zn e Mg em relação às quantidades determinadas na matriz, e também uma quantidade importante de oxigênio. A Tabela mostra também que a quantidade de enxofre na região dos

produtos de corrosão foi superior à determinada sobre a matriz. Com relação a este elemento particular é importante ressaltar que, apesar da quantidade detectada ser bastante pequena, esta contribuição pode indicar a presença de sulfato nos produtos de corrosão. Sobre os IMs a quantidade média de sulfato foi de aproximadamente 0,5 %. Kolics e colaboradores (KOLICS, POLKINGHOME, WIECKOWSKI, 1988b), baseados em revisão da literatura e resultados de técnicas analíticas, atribuíram a região craqueada formada em volta dos IMs após polarização catódica à precipitação de $Al(OH)_3$, os autores também encontraram nestas regiões maiores teores de sulfato e sugeriram que a presença de $Al(OH)_3$ poderia favorecer a adsorção destes íons.

Tabela 5.5: Composição química determinada por EDS do produto de corrosão com aparência de lama seca encontrado em volta dos IMs de amostras de liga de Al 7475-T761 imersas em solução de Na_2SO_4 polarizadas catodicamente durante 40 minutos em potencial correspondente à região de controle por difusão para a reação de redução do oxigênio. Estão apresentados também resultados de análises da composição da matriz em regiões isentas de IMs. Percentagem em peso. Apenas os elementos mais relevantes estão apresentados. Entre parêntesis o número de regiões analisadas.

Elementos	Al	Mg	Cu	Zn	O	S*
REGIÕES COM PRODUTOS DE CORROSÃO ANALISADAS (11)						
Média	78,6	4,04	2,32	7,88	6,32	0,735
Desvio Padrão	2,2	0,24	0,19	0,33	1,24	0,144
COMPOSIÇÃO DA MATRIZ SEM IMs (7)						
Média	86,9	3,54	1,90	6,28	1,23	0,155
Desvio Padrão	0,9	0,09	0,22	0,39	0,51	0,039

* Apenas 8 regiões analisadas.

Eletrodos polarizados anodicamente também tiveram sua microestrutura avaliada por MEV-EDS. O procedimento consistiu em imergir a amostra na solução de Na_2SO_4 10 mM e imediatamente polarizá-la em um potencial dentro da região passiva da liga. Três testes foram realizados:

- a) Polarização em +0,1 V(ESS) por um intervalo de tempo suficiente para a corrente atingir um valor de $300 \mu A cm^{-2}$;
- b) Polarização em -0,1 V(ESS) durante 45 minutos;
- c) Polarização em -0,1 V(ESS) durante 90 minutos.

Qualitativamente os resultados dos três experimentos foram bastante semelhantes: a corrosão ocorreu basicamente nos IMs, e, contrariamente ao ocorrido nos testes de imersão e durante a polarização catódica na solução não tamponada, a composição dos IMs permaneceu muito semelhante àquela determinada nas amostras polidas (comparar resultados das análises por EDS realizadas em IMs da liga 7475 polarizada anodicamente da Tabela 5.6 com os resultados da Tabela 5.1), indicando que, sob condição de polarização anódica, todos os elementos do IM corroem igualmente. A Figura 5.15 (a) apresenta uma imagem da amostra polarizada em -0,1 V(ESS) durante 45 minutos, enquanto as Figuras (b), (c) e (d) mostram detalhes de um IM sobre cada uma das amostras submetida às diferentes condições de polarização anódica. Na imagem geral observa-se que o ataque corrosivo está restrito aos IMs (a matriz praticamente não sofre corrosão), por outro lado, observa-se que os IMs foram bastante afetados, inclusive com a perfuração de alguns deles. Estes resultados reforçam a hipótese de que o aumento progressivo da corrente anódica na região passiva observado na Figura 5.4 deve-se ao aumento da dissolução dos IMs.

Tabela 5.6: Composição determinada por EDS para os IMs de amostras da liga de alumínio 7475-T761 polarizadas anodicamente. Amostras imersas em solução de Na₂SO₄ 10 mM. Os valores foram calculados a partir de IMs de amostras submetidas aos tratamentos de polarização (a), (b) e (c). Descrição dos tratamentos no texto. Percentagem em peso.

Elementos	Al	Cu	Fe	O
Média	57,4	27,5	11,9	1,65
Desvio Padrão	6,24	5,13	2,12	0,65

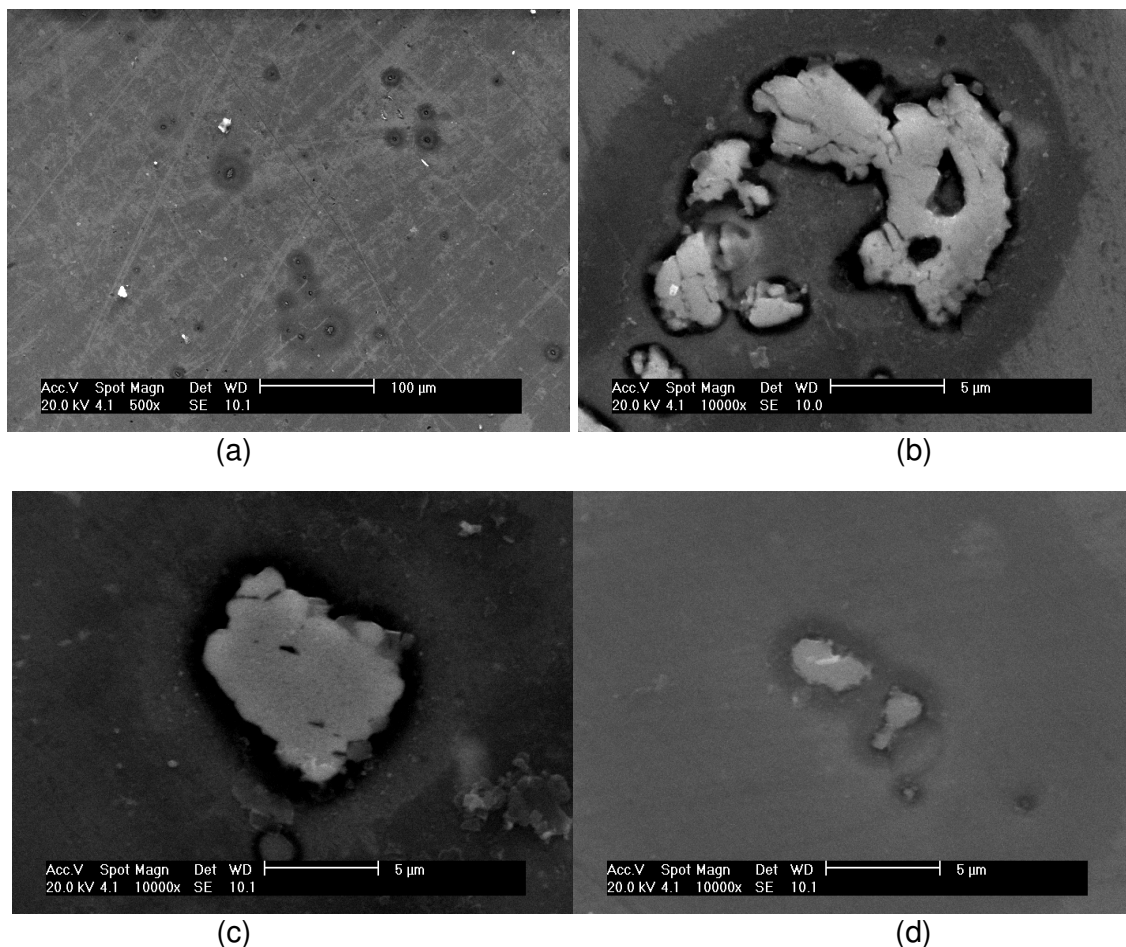


Figura 5.15: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 7475-T756 após imersão em solução de Na_2SO_4 10 mM e polarização anódica na região de passivação da liga: (a) vista geral da amostra submetida ao tratamento (a); (b) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (a); (c) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (b); (d) detalhe de um IM da amostra submetida ao tratamento (c). Imagens obtidas por elétrons secundários. Descrição dos tratamentos (a), (b) e (c) no texto.

Os resultados das caracterizações microestruturais das amostras que foram expostas ao eletrólito no PCA e daquelas que foram polarizadas logo após imersão no eletrólito teste juntamente com as curvas potencioestáticas apresentadas na Figura 5.14 nos permite propor um modelo para a dissolução da liga de Al 7475 nas proximidades dos IMs. Como já documentado na literatura (ANDREATTA *et al.*, 2003; BIRBILIS, CAVANAUGH, BUCHHEIT, 2006; de WIT, 2004; WLOKA, VIRTANEN, 2007) os IMs ricos em cobre e/ ou ferro são sítios preferenciais para a reação catódica, por serem mais nobres que a matriz. Entretanto a composição heterogênea destas partículas (QUEIROZ *et al.*, 2008) faz com que uma pilha possa se desenvolver no interior dos mesmos. O aumento do pH proporcionado pela

reação catódica sobre os IMs leva à dissolução local da película passiva sobre a matriz e a uma grande despolarização da reação de oxidação do Al aumentando a intensidade de oxidação deste metal. Esta hipótese é corroborada pelos resultados apresentados na Figura 5.14 e na Tabela 5.4 que mostram, respectivamente, um valor relativamente baixo de corrente catódica líquida, indicando uma grande aceleração do processo anódico, e uma corrosão intensa do Al dos IMs quando a liga é polarizada catodicamente sem a presença do tamponante. Como o aumento local do pH na interface proporciona um ataque químico do Al (vide diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3.1 é provável que este ataque eletroquímico acelerado do Al na interface com os IMs também seja assistido por um ataque químico, que, entretanto, não parece ser predominante para a corrosão do Al nos IMs e em suas proximidades, como havia sido sugerido por Zhu e van Ooij (2003b) para a liga 2024-T3.

5.4. Estudo da corrosão da liga de Al 7475-T761 em meio de sulfato naturalmente aerado utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR) a 1000 rpm

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração de íons sulfato sobre o comportamento eletroquímico da liga 7475, a mesma sequência de ensaios descrita no item anterior foi realizada utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR) a 1000 rpm. Como a maioria das caracterizações químicas e eletroquímicas realizadas com eletrodo estacionário foram realizados em soluções com concentrações de sulfato de 1 e 10 mM, esta etapa do estudo foi realizada apenas nestas soluções. O uso do EDR impede o acúmulo de OH^- na interface metal/solução, evitando, ou pelo menos minimizando, a sua ação deletéria sobre a corrosão do Al, como discutido no item anterior.

A Figura 5.16 apresenta curvas de polarização para a liga 7475 que foram obtidas a 1000 rpm nas concentrações de sulfato de 1 mM e 10 mM após 2 h de estabilização do PCA. A varredura foi realizada na direção anódica, partindo dos valores de potencial mais negativo (catódico) e passando pelo potencial de corrosão. Como já

destacado no capítulo de materiais e métodos, este tipo de procedimento é usual quando se utiliza o EDR porque o movimento hidrodinâmico da solução impede o acúmulo de OH^- na interface eletrodo de trabalho/solução, e, portanto não ocorrem mudanças no pH interfacial que poderiam afetar o comportamento anódico do metal, como já discutido para os ensaios realizados com eletrodos parados. A análise desta Figura mostra que, em semelhança aos ensaios com eletrodo parado, o aumento da concentração em sulfato não influenciou o ramo catódico das curvas. Já o ramo anódico mostra que o eletrodo se encontra passivo, porém, diferentemente da condição estacionária (0 rpm), a 1000 rpm o aumento da concentração de sulfato despolarizou esta curva.

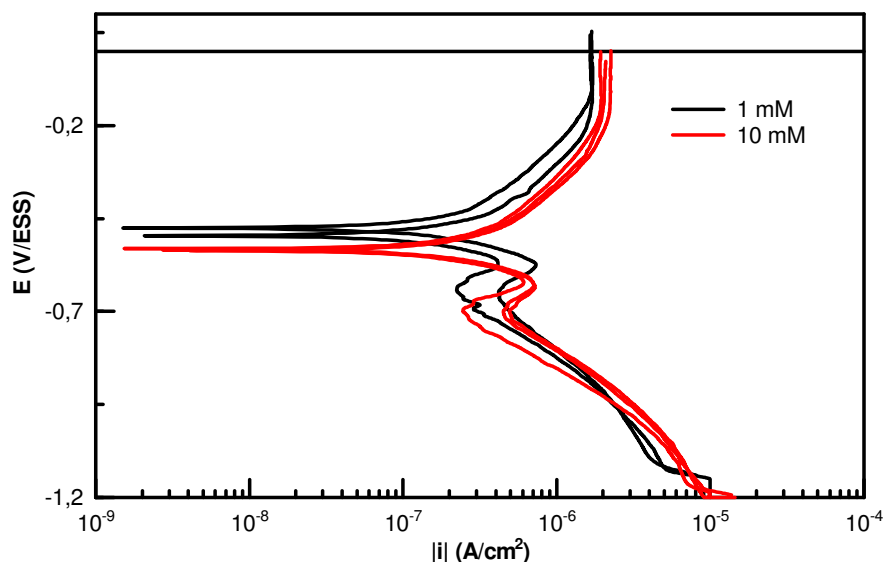


Figura 5.16: Curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em soluções de Na_2SO_4 com diferentes concentrações a 1000 rpm após 2 h de estabilização do PCA. Varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo potencial de corrosão. Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

O comportamento anódico apresentado na Figura 5.16 confirma a agressividade dos íons sulfato com relação ao cobre presente na microestrutura da liga, principalmente nos IMs, sugerido no item anterior. Encontra-se documentado na literatura que os íons sulfato são agressivos a este metal (QAFSAOUI W., TAKENOUTI H., 2010). Duthil e colaboradores (DUTHIL, MANKOWSKI, GIUSTI, 1996), comparando as velocidades de geração de pites no cobre por íons cloreto e sulfato, reportam que a agressividade destes últimos parece ser aproximadamente 60 vezes maior quando comparada aos primeiros. Os autores mostram que o tempo para a indução de pites estáveis em um eletrodo de cobre imerso em solução 0,01 M de sulfato é de cerca

de 250 segundos, caindo para apenas 40 segundos quando a concentração desta espécie é aumentada para 0,1 M, mostrando que, efetivamente, o aumento da concentração de sulfato aumenta a suscetibilidade do cobre à corrosão. Resultados semelhantes foram encontrados por Blanc, Lavelle e Mankowski (1997) para a liga de Al 2024-T3 em estudo sobre susceptibilidade da corrosão por pites desta liga. Neste trabalho, os autores verificam a agressividade do sulfato aos IMs ricos em cobre em amostras que foram previamente polarizadas em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e que, posteriormente, seriam induzidas ao ataque por pites pela adição de íons cloreto ao meio eletrolítico. Durante esta pré-polarização pites foram formados em regiões da matriz enriquecidas em cobre, o que foi associado pelos autores como sendo uma agressividade dos íons sulfato ao cobre.

Rice-Jackson, Horanyi e Wieckowski (1991) mostraram que a adsorção de sulfato em cobre aumenta em potenciais anódicos. Embora estes autores tenham mostrado que este processo é pouco sensível à variação da concentração, é possível que o transporte de espécies até a superfície do eletrodo de trabalho pelo uso do EDR aumente o efeito agressivo do sulfato nas soluções mais concentradas. Admitindo que a atividade anódica da liga esteja essencialmente associada aos IMs, e que a matriz em seu entorno esteja passivada, como mostrado nas micrografias apresentadas na Figura 5.15, ao aumentar a velocidade de dissolução das partículas devido ao efeito do sulfato, a corrente anódica total (composta pela corrente passiva do Al + corrente de oxidação dos IMs) aumentaria ligeiramente devido à maior contribuição deste último termo. Como o valor da corrente passiva nos experimentos realizados com o EDR foi da ordem de $2 \mu\text{A cm}^{-2}$, um pequeno aumento na corrente de oxidação dos IMs também se reflete em um aumento na corrente anódica resultante. As micrografias apresentadas na Figura 5.17, obtidas a partir de eletrodos que permaneceram imersos em solução de Na₂SO₄ 1 e 10 mM a 1000 rpm durante duas horas e no PCA, mostram claramente que os IMs são mais fortemente atacados na solução mais concentrada em sulfato. É importante destacar que em condição estacionária esta diferenciação só foi possível para tempos mais longos de ensaio (Figuras 5.11 e 5.12).

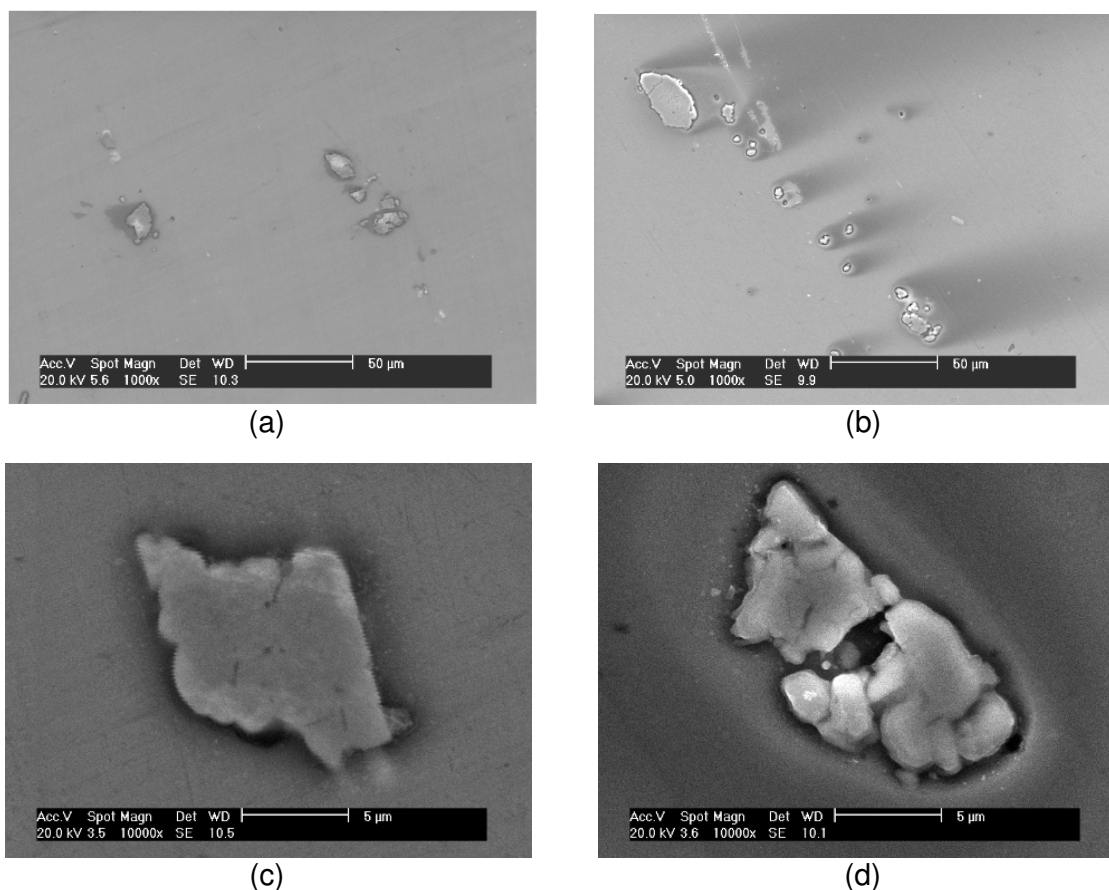
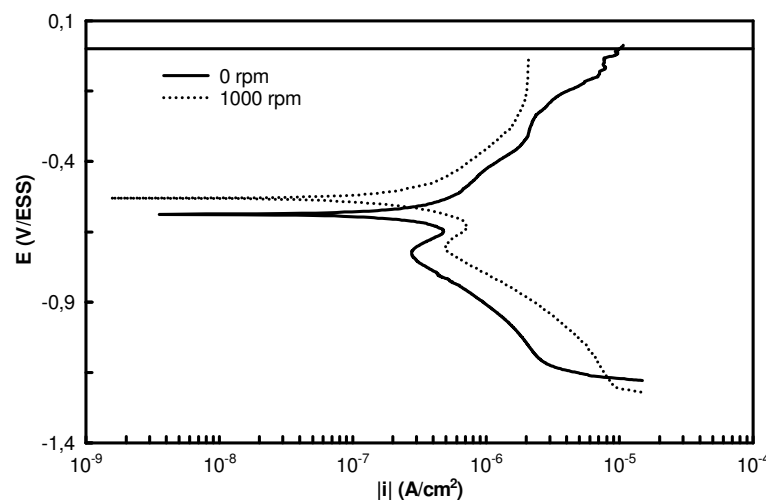


Figura 5.17: – Micrografias obtidas por MEV mostrando a superfície da liga de Alumínio 7475-T761 (a/b) e IMs selecionados (c/d) após 2 h de exposição ao meio de sulfato 1 mM (a/c) e 10 mM (b/d), em condições não-estacionárias (1000 rpm) e no PCA.

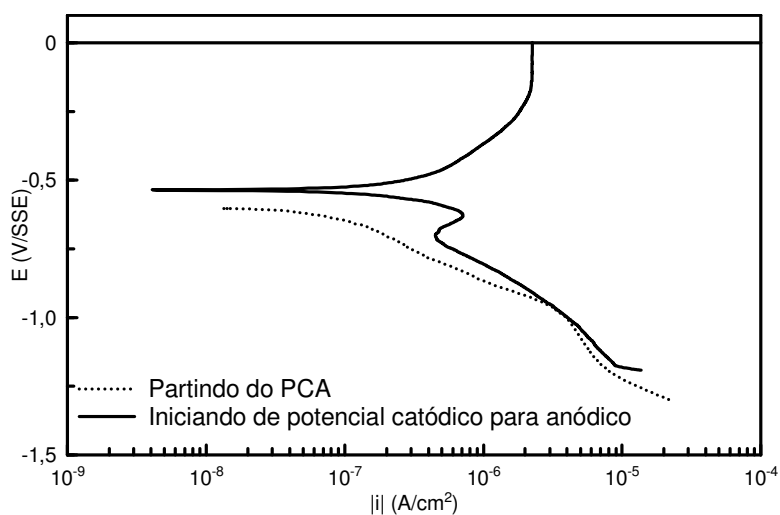
O ramo catódico das curvas apresentadas na Figura 5.16 exibe ainda um pico de corrente que não foi observado quando da realização dos estudos na condição estacionária, onde a metodologia adotada consistiu em fazer a varredura na direção catódica partindo de um potencial 30 mV mais positivo que o PCA (Figura 5.3). Este pico coincide com o PCA da liga (tanto com o eletrodo parado como com o EDR). Para investigar a origem deste pico vários experimentos complementares foram realizados. A Figura 5.18 apresenta uma comparação entre curvas de polarização obtidas em Na_2SO_4 10 mM, na condição estacionária (0 rpm) e com EDR (1000 rpm), usando a mesma metodologia empregada para levantamento das curvas da Figura 5.16, ou seja, com a varredura sendo iniciada a partir do potencial mais negativo. Verifica-se a presença do pico catódico nas duas curvas, indicando que esta resposta está associada ao tipo de procedimento adotado e não ao movimento da solução. Curvas catódicas adotando este procedimento também foram obtidas

com eletrodo estacionário, para o Al comercialmente puro em solução de Na_2SO_4 10 mM e para a liga 7475 em meio contendo cloreto (não apresentadas neste trabalho) e em nenhuma delas o pico catódico estava presente. Estes dois últimos resultados indicam que o pico catódico está associado à microestrutura da liga (presença do cobre) e também ao tipo de ânion específico. Além do mais, a curva catódica realizada com um EDR iniciando no PCA (Figura 5.18(b)) também não apresentou o pico de redução, indicando o envolvimento de uma condição superficial específica.

Curvas catódicas com picos semelhantes aos apresentados na Figura 5.18 são comuns em eletrodos de cobre imersos em solução de sulfato (ANDERSEN, GHANDEHARI, EYRING, 1975; BALAKRISHNAN, VENKATESAN, 1979; GHANDEHARI, ANDERSEN, EYRING, 1976; LU *et al.*, 2009) estando também presentes em outros eletrólitos (BALAKRISHNAN, VENKATESAN, 1979; DESLOUIS *et al.*, 1988). Entretanto, como se verá a seguir, as explicações encontradas na literatura para a origem do mesmo são discrepantes, embora haja um consenso de que a reação de redução do oxigênio (RRO) está envolvida no mecanismo (em diversos dos trabalhos consultados o levantamento da curva de polarização catódica em meio desaerado provocou o desaparecimento do pico).



(a)



(b)

Figura 5.18: (a) Curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em solução de Na_2SO_4 10 mM a 0 rpm e a 1000 rpm. Varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo PCA. (b) Comparação entre curvas de polarização obtidas com o EDR iniciando de potenciais catódicos para anódico (curvas com pico de corrente catódica) e partindo do PCA. Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Especificamente para o cobre em soluções contendo íons sulfato, Andersen e colaboradores (ANDERSEN, GHANDEHARI, EYRING, 1975; GHANDEHARI, ANDERSEN, EYRING, 1976) atribuíram a existência do pico catódico seguido de um mínimo de corrente à passivação catódica devida à formação de um filme fino de espécies adsorvidas que inibiria a reação de redução. De acordo com os autores este filme seria formado por intermediários da RRO, podendo também conter sulfato adsorvido. Os autores propõem que, como o pico ocorre próximo ao PCA, existe

uma competição entre a dissolução do cobre, que remove o filme de espécies adsorvidas pela dissolução do substrato sob o mesmo, e o processo de adsorção dos intermediários. Desta maneira, quando a taxa de dissolução do cobre é elevada, como nas proximidades do PCA (região de baixa sobretensão catódica), a superfície do cobre é renovada constantemente (devido à dissolução), e a RRO ocorre sobre uma superfície desprotegida, aumentando a corrente catódica com o sobrepotencial. Porém, à medida que o potencial é deslocado negativamente e a taxa de dissolução do cobre diminui, uma maior parcela da superfície se torna recoberta com o filme de espécies adsorvidas e a RRO passará a ocorrer sobre a superfície do cobre recoberta por adsorbatos que, segundo os autores, é menos catalítica para esta reação que a superfície nua (sem a presença dos adsorbatos), fazendo a corrente catódica resultante diminuir.

Já Balakrishnan e Venkatesan (1979), analisando a varredura a partir de potenciais mais negativos para os menos negativos, atribuíram o mínimo na corrente catódica, após o patamar de difusão do oxigênio, à maior adsorção de sulfatos à superfície livre de óxidos, o que provocaria uma diminuição da RRO (os autores obtiveram suas curvas partindo de potenciais catódicos onde a redução de óxidos superficiais pode ocorrer). Em potenciais menos negativos (característicos do pico) a formação de óxidos superficiais diminuiria a adsorção destes íons provocando aumento na velocidade RRO e provocando o aumento de corrente.

Por sua vez, na interpretação de Lu *et al.* (2009), o pico catódico deve-se principalmente a uma etapa catalítica que ocorre entre um intermediário da RRO e o Cu^+_{ads} (intermediário da reação de oxidação do Cu a Cu^{2+}), resultando em um mecanismo de dissolução eletroquímico/químico. De acordo com estes autores, a diminuição da corrente após o pico pode ser explicada pela menor intensidade da reação anódica quando o eletrodo é submetido a sobretensões mais elevadas, o que diminui a contribuição da etapa catalítica para a reação catódica global. Estes autores sugerem também que uma parcela menor do aumento da corrente catódica na região do pico pode ser oriunda da dessorção de íons sulfato da superfície do eletrodo em virtude da dessorção e difusão do Cu^+_{ads} até o limite da dupla camada elétrica onde a reação eletroquímica tem continuidade, a exposição da superfície nua do eletrodo tornaria mais rápida a RRO.

Os resultados encontrados na literatura, assim como o teste realizado com o Al puro em solução de sulfato e com a liga 7475 em solução de cloretos não deixam dúvidas de que o pico na curva de redução está associado à presença do cobre na microestrutura da liga e que existe uma especificidade com os íons sulfato. Considerando uma concentração de íons Cu^{2+} em solução de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (valor utilizado para corrigir o potencial de equilíbrio quando uma espécie iônica não está presente em solução) e utilizando a equação de Nernst, o E_{eq} do cobre na solução em questão seria de aproximadamente $-0,48 \text{ V/ESS}$. Este valor é bem superior àquele do potencial do pico catódico ($-0,63 \text{ V/ESS}$) o que, praticamente, descarta a possibilidade de um efeito catalítico do íon Cu^+_{ads} sobre a aceleração do processo catódico (Lu *et al.*, 2009). Além do mais o potencial de corrosão determinado a partir da curva de polarização obtida com o EDR é de $-0,53 \text{ V/ESS}$, que também é inferior ao potencial de equilíbrio calculado.

Por sua vez a hipótese de Andersen e colaboradores (ANDERSEN, GHADHARI, EYRING, 1975; GHANDEHARI, ANDERSEN, EYRING, 1976) falha em explicar o processo apresentado na Figura 518(a) ao considerar que o aumento da corrente catódica no pico está associada à competição entre a formação de um filme de intermediários adsorvidos, que inibiria o processo catódico, e a dissolução do cobre que, no nosso entender, seria improvável em tais potenciais catódicos.

Desta maneira, a hipótese de Balakrishnan e Venkatesan (1979) parece ser a mais provável para explicar o pico de corrente catódica. Ao iniciar a curva de polarização de potenciais mais catódicos os óxidos superficiais formados sobre as regiões ricas em cobre poderiam ser reduzidos facilitando a adsorção dos sulfatos e reduzindo a velocidade da reação de redução do oxigênio. A elevação do potencial além de um certo valor provocaria a formação de óxidos e facilitaria a reação de redução de oxigênio provocando um novo aumento na corrente. A Figura 5.19(b) mostra claramente que quando a curva catódica é iniciada a partir do PCA, este potencial está abaixo do potencial do pico de corrente catódica e, por isto, este fenômeno não é verificado. A consulta do diagrama de Pourbaix para o cobre em meio aquoso contendo sulfatos (POURBAIX, 1997 *apud* SCOTT, 2002) mostra que, em potenciais semelhantes ao do pico de corrente catódica e em pHs compatíveis com o da solução empregada no presente estudo, o cobre pode formar óxidos e sulfatos. A possibilidade de formação destas últimas espécies demonstra que, eventualmente, o

pico de corrente observado pode conter também uma parcela do efeito acelerador da corrosão do cobre pelo sulfato.

A Figura 5.19 apresenta a comparação entre curvas catódicas e anódicas obtidas pelo método tradicional com eletrodo estacionário (0 rpm, partindo do PCA e utilizando eletrodos diferentes para cada ramo da curva), e as obtidas com o EDR a 1000 rpm partindo de potenciais catódicos até o limite anódico (apenas um eletrodo utilizado para os dois ramos da curva), todos os experimentos tendo sido realizados em solução de Na_2SO_4 10 mM. Verifica-se que, na região de baixas sobretensões, as curvas catódicas obtidas pelos dois procedimentos praticamente se sobrepõem, indicando que a RRO sobre os IMs não está sendo controlada por processos de difusão, já que a imposição do controle hidrodinâmico com o uso do EDR não provocou despolarização desta reação. Por outro lado a curva anódica se apresentou mais despolarizada quando o eletrodo parado foi utilizado. Esta resposta indica um efeito benéfico dos íons sulfato na passivação do Al, uma vez que o controle das condições hidrodinâmicas da solução garante o acesso uniforme e um fluxo contínuo destes íons à superfície da matriz, melhorando a qualidade da camada passiva e diminuindo a corrente anódica global. É importante lembrar que, na parte anódica da curva obtida com o EDR, ocorre um aumento na dissolução dos IMs (ver análise da Figura 5.16), entretanto a corrente adicional gerada não é suficiente para fazer com que a corrente anódica total supere aquela obtida com os eletrodos parados, indicando que o efeito benéfico dos íons sulfato sobre a passivação da matriz é mais importante que a aceleração que os mesmos provocam na dissolução dos IMs.

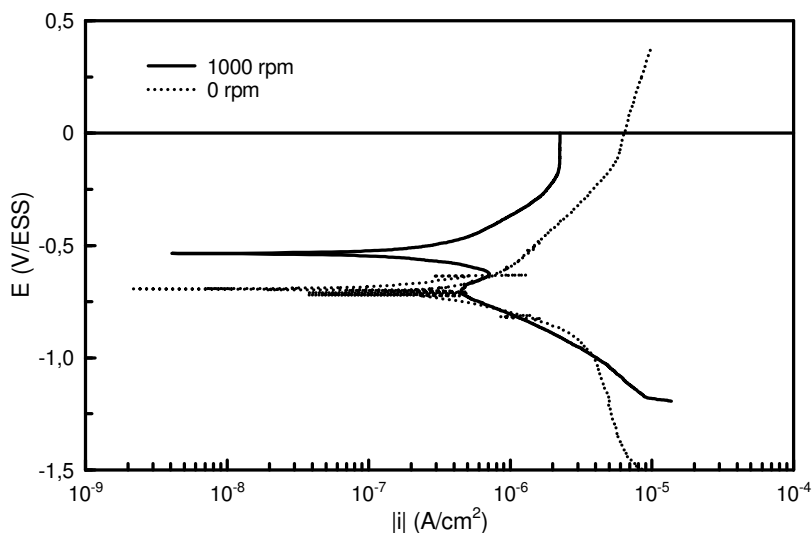


Figura 5.19: Comparação entre curvas de polarização para a liga Al 7475-T761 em solução de Na_2SO_4 10 mM a 0 rpm (partindo do PCA e utilizando eletrodos diferentes para cada ramo da curva) e a 1000 rpm (varredura obtida do ramo catódico para o anódico passando pelo potencial de circuito aberto). Velocidade de varredura $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 5.20 mostra micrografias de IMs da liga 7475 após 2 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 10 mM no PCA, sendo que o eletrodo onde foi obtida a imagem (a) permaneceu estacionário, enquanto o eletrodo da imagem (b) ficou girando a 1000 rpm. Verifica-se claramente um maior ataque corrosivo no IM do EDR, portanto a menor corrente passiva registrada nos ensaios com o EDR (Figura 5.19) deve ser resultante de uma camada de óxido mais protetora. Kolics e colaboradores, utilizando radiotraçadores, fizeram um extenso estudo da adsorção de íons sulfato à superfície da liga de Al de elevada resistência mecânica (KOLICS, THOMAS, WIECKSKI, 1995; KOLICS *et al.*, 1998a) foi demonstrado que os íons sulfato levam um tempo muito curto para se adsorverem à superfície da liga, e que neste processo íons também se incorporam à camada passiva, o que deve contribuir para reforçar a passivação do metal. Os resultados obtidos no presente estudo permitem propor que o maior aporte de sulfato à superfície do eletrodo de Al nos ensaios usando EDR propiciam um maior ataque aos IMs porém contribui para aumentar as características protetoras da camada passiva, melhorando a resistência à corrosão da liga.

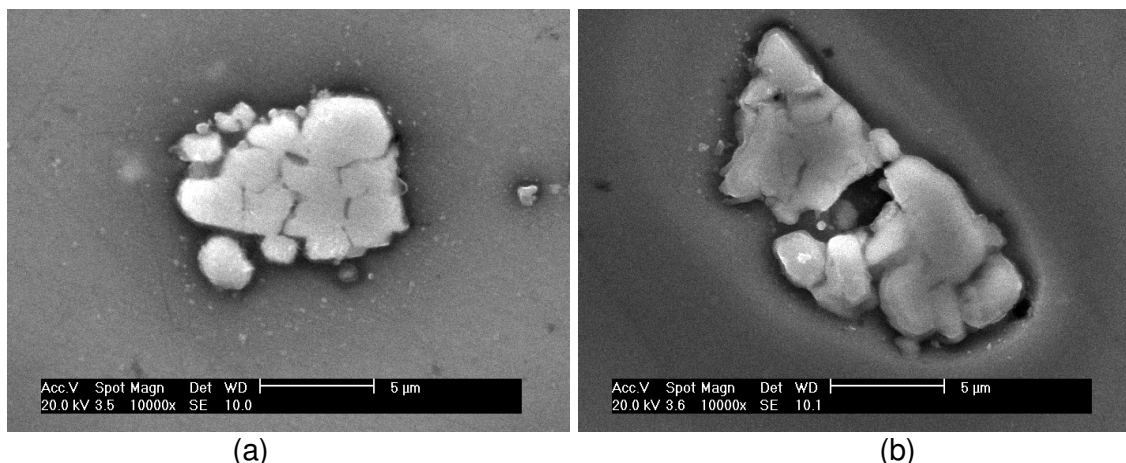


Figura 5.20: Micrografias de IMs da liga de Al 7475-T761 após duas horas de imersão em Na_2SO_4 10 mM no PCA: (a) eletrodo no estado estacionário, (b) eletrodo girando a 1000 rpm.

As Figuras 5.21 (a) e (b) apresentam, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância) da liga 7475 após 2 h de exposição aos meios contendo íons sulfato nas concentrações de 1 mM e 10 mM à 1000 rpm e no PCA. A comparação destes diagramas com aqueles exibidos na Figura 5.5 (obtidos com o eletrodo na condição estacionária) põe em evidência três aspectos principais: o primeiro é que, sob condição de rotação, o aumento da concentração de íons sulfato provoca uma diminuição da impedância da liga, o que não foi observado nos ensaios realizados com eletrodos estacionários (é importante destacar que, também nos ensaios utilizando EDR, houve certa dispersão nos diagramas, mas a tendência geral foi aquela apresentada na Fig. 5.21); o segundo é que sob condições hidrodinâmicas controladas a liga apresentou maiores impedância; o terceiro é que, com o eletrodo girando, apenas uma constante de tempo foi observada, indicando o retardamento dos processos de corrosão (constante de tempo BF dos diagramas obtidos com os eletrodos parados). A interpretação destes aspectos será apresentada a seguir.

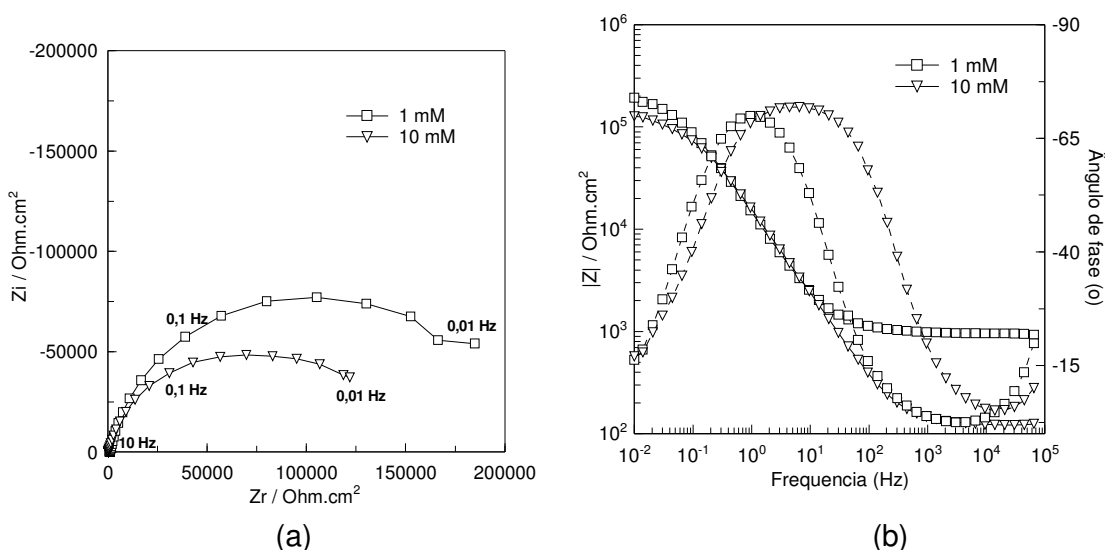


Figura 5.21 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga de Al 7475-T761 em soluções de Na_2SO_4 1 mM e 10 mM a 1000 rpm e no PCA.

A diminuição da impedância com o aumento da concentração de íons sulfato quando o EDR foi utilizado deve estar relacionada ao aumento da atividade nos IMs na solução mais concentrada em sulfato. Nas ligas de Al estas partículas agem como pontos fracos, facilitando a ocorrência de processos corrosivos, portanto, o aumento na atividade eletroquímica nas mesmas diminui a impedância, estes resultados estão de acordo com a interpretação das curvas de polarização anódica exibidas na Figura 5.16 e com as observações por MEV (Figura 5.17).

Por outro lado, considerando que os íons sulfato são benéficos para a passivação da matriz (BLANC, LAVELLE, MANKOWSKI, 1997; CARBONINI *et al.*, 1997; QAFSAOUI, TAKENOUTI, 2010), o controle das condições hidrodinâmicas propicia uma melhor qualidade da camada passiva e, conseqüentemente, um retardamento dos processos interfaciais associados à dissolução do Al, contribuindo para aumentar a impedância total nos ensaios utilizando o EDR, quando comparada com a condição estacionária. Estes resultados estão de acordo com a interpretação das curvas de polarização anódica.

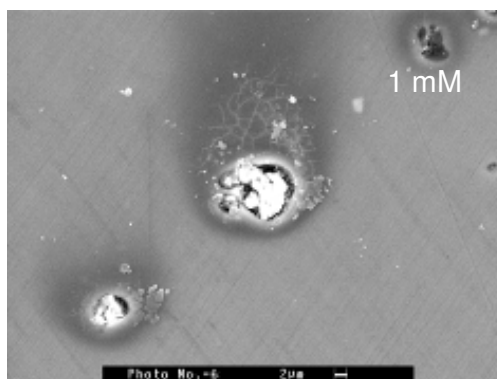
Com relação ao último aspecto: retardamento dos processos interfaciais com deslocamento para frequências mais baixas dos fenômenos de corrosão quando se utiliza o EDR. Isto põe em evidência a importância do aumento do pH interfacial na corrosão da liga 7475. Sob controle hidrodinâmico, os íons OH^- são rapidamente afastados da superfície minimizando a dissolução da camada passiva da liga nas regiões vizinhas aos IMs, e impedindo/minimizando a ação galvânica entre os IMs mais nobres e a matriz desprotegida. Assim, utilizando o EDR, a atividade eletroquímica fica mais restrita aos IMs, já que a despassivação da matriz na interface com os IMs é minimizada.

Com o objetivo de caracterizar a constante de tempo em alta frequência dos diagramas de impedância obtidos com o EDR, a capacitância efetiva e a espessura do filme de óxido também foram estimadas utilizando o procedimento de Orazem e colaboradores (ORAZEM, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006) e por Bryan e colaboradores (BRYAN *et al.*, 2010) e já descrito anteriormente quando da obtenção da Tabela 5.2. O circuito equivalente utilizado para a obtenção dos valores de R_e e R_t também foi o mesmo da Fig. 5.8. A Tabela 5.7 apresenta os valores das estimativas das espessuras das camadas de óxido de Al formadas nas soluções 1 mM e 10 mM de Na_2SO_4 , assim como os valores de todos os parâmetros que permitem calculá-las usando as equações 5.1, 5.2 e 5.3. Os parâmetros foram calculados a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.21. Também para esta condição, os valores estimados para a espessura da camada de óxido foram da ordem de alguns nanômetros e estão coerentes com os valores previstos na literatura para óxidos formados naturalmente (DAVIS, 1999, p. 26). Nos resultados destes ensaios é possível verificar claramente o aumento da espessura da camada passiva com o aumento da concentração de sulfato, o que corrobora com as interpretações do comportamento eletroquímico apresentadas previamente. Porém quando comparamos estes valores com aqueles apresentados na Tabela 5.2, fica evidente que esta variação está dentro do desvio apresentado na metodologia de cálculo e deve estar associada às variações encontradas nos diagramas de impedância experimentais.

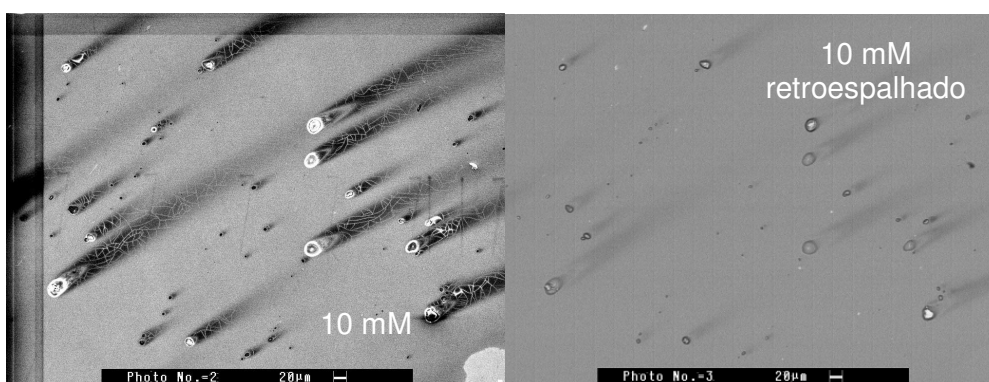
Tabela 5.7: Estimativas das espessuras das camadas de óxido (d_{eff}) sobre a liga de alumínio 7475-T761 exposta a soluções de 1 mM e 10 mM de Na_2SO_4 utilizando um EDR. Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados na Figura 5.21.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ mM	α	Q_{eff} $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha$	Re Ωcm^2	Rt Ωcm^2	C_{eff} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	d_{eff} (nm)
1	0,79	6,0	1000	201580	1,5	5,9
10	0,79	4,5	10	161500	0,6	15

Os EDR da liga 7475 também foram examinados em MEV/EDS após 48 h de imersão em meio de sulfato. A Fig 5.22 apresenta as imagens de elétrons secundários obtidas em eletrodos expostos a solução 1 mM (a) e 10 mM (b) de Na_2SO_4 , sendo que para esta última também é apresentada uma imagem espelho de elétrons retroespalhados. Em 48 h, também foi possível observar que a matriz permaneceu intacta e que o ataque foi concentrado nos IMs. Os depósitos do tipo lama seca, já observados nas Figuras 5.11 e 5.12, apresentaram-se na forma de cometas, acompanhando o movimento hidrodinâmico da solução. Nos produtos de corrosão destes cometas verificou-se a presença do elemento S (também em baixos teores, 0,5%), O e Cu (em teores mais elevados do que na matriz), confirmando a dissolução preferencial deste elemento.



(a)



(b)

Figura 5.22: Imagens obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície da liga de Al 7475-T761 após 48 de exposição em meio 1 mM (a) e 10 mM (b) com EDR a 1000 rpm.

5.5. Conclusões parciais dos ensaios eletroquímicos globais e de caracterização microestrutura sobre a corrosão da liga de Al 7475-T761

Os resultados obtidos com a caracterização microestrutural e com o estudo do comportamento eletroquímico da liga de Al 7475-T761 em meio de sulfato utilizando técnicas globais (EIS e curvas de polarização) permitem concluir que:

- A análise dos ensaios eletroquímicos mostrou que a microestrutura complexa da liga, juntamente com a reatividade heterogênea dos IMs, prejudica de maneira considerável a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos globais, sendo este aspecto particularmente relevante quando se emprega um eletrodo parado;
- Com o uso do eletrodo parado, foi demonstrado que o aumento local do pH é o principal fator que resulta na corrosão da liga de Al. Este fenômeno provoca a

quebra localizada da película passiva, despolarizando a reação de oxidação do Al e aumentando de forma considerável a corrosão do metal.

- A análise conjunta dos ensaios eletroquímicos e da caracterização microestrutural confirmou que os íons sulfato são agressivos ao cobre presente na microestrutura da liga, e que estes mesmos íons contribuem para melhorar as propriedades protetoras da camada passiva formada sobre a liga de Al, aumentando sua resistência à corrosão. O uso do EDR permitiu diferenciar claramente este processo ao impedir o aumento do pH interfacial que provoca a corrosão acentuada do Al.

- Os ensaios de caracterização microestrutural indicam que o mecanismo de corrosão dos IMs propostos por Blanc e colaboradores (BLANC, LAVELLE, MANKOSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003) para os IMs Al-Cu-Mg na liga 2024-T3, que preconiza que nos instantes iniciais de imersão ocorre um ataque de todos os constituintes do IM pela solução agressiva, parece ser também predominante para os IMs da liga 7475-T761. Esta hipótese é apoiada pela deposição sobre toda a superfície da matriz de partículas de óxido que, apesar de não identificadas por EDS devido ao pequeno tamanho, acredita-se ser associada à óxidos de cobre.

5.6. Medidas de LEIS para o sistema ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol.L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹

5.6.1. Validação do sistema de medida

Para validação do sistema de medida de LEIS, inicialmente, diagramas de impedância globais (Z), locais (z) e interfaciais locais (z_0) foram obtidos simultaneamente em meio ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol.L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ com eletrodo de trabalho de grafite vítreo de aproximadamente 3,0 mm (3000 μm) de diâmetro previamente polido até 1 μm . A Figura 5.23 apresenta uma série destes diagramas, que foi realizada com um bi-eletrodo com ponta de 80 μm de diâmetro posicionado no centro do ET e variando-se a posição axial (normal à superfície do ET) entre 170 μm (distância mínima possível entre a ponta inferior do bi-eletrodo e a superfície do ET) e 1170 μm . Apesar de não apresentadas, as medidas interfaciais locais (z_0) deram resultados com formato das curvas e ordem de grandezas semelhantes às das medidas locais (Fig. 5.23(b)), sem, no entanto, exibirem a resposta indutiva em AF.

Na Figura 5.23(a) se observa claramente o controle por difusão das espécies eletroativas, caracterizado por um comportamento de Warburg na região de média para baixas frequências. Porém, não se observa o arco capacitivo característico da reação de transferência de cargas em paralelo com o carregamento da dupla camada elétrica em AF, provavelmente devido à rapidez deste processo.

Na Figura 5.23(b), verifica-se que o deslocamento axial do bi-eletrodo não modifica qualitativamente os diagramas locais, uma vez que o comportamento de Warburg foi observado para todas as posições axiais. Nestes diagramas observa-se claramente o comportamento indutivo em AF, e que corresponde à contribuição da impedância ôhmica local sobre a impedância local, como verificado por Huang *et al.* (2007b) por simulação matemática, e por outros autores experimentalmente (GALÍCIA *et al.*, 2009; FRATEUR *et al.*, 2007; 2008). Ainda nestes diagramas verifica-se o aumento da impedância com o aumento da distância entre o bi-eletrodo e a superfície do ET (deslocamento axial). Isto é previsto, pois quanto maior esta distância maior a queda ôhmica e menor o ΔV medido entre as pontas do bi-eletrodo. Por consequência, pela lei de Ohm, e pela análise da equação 4.11, maior a impedância detectada.

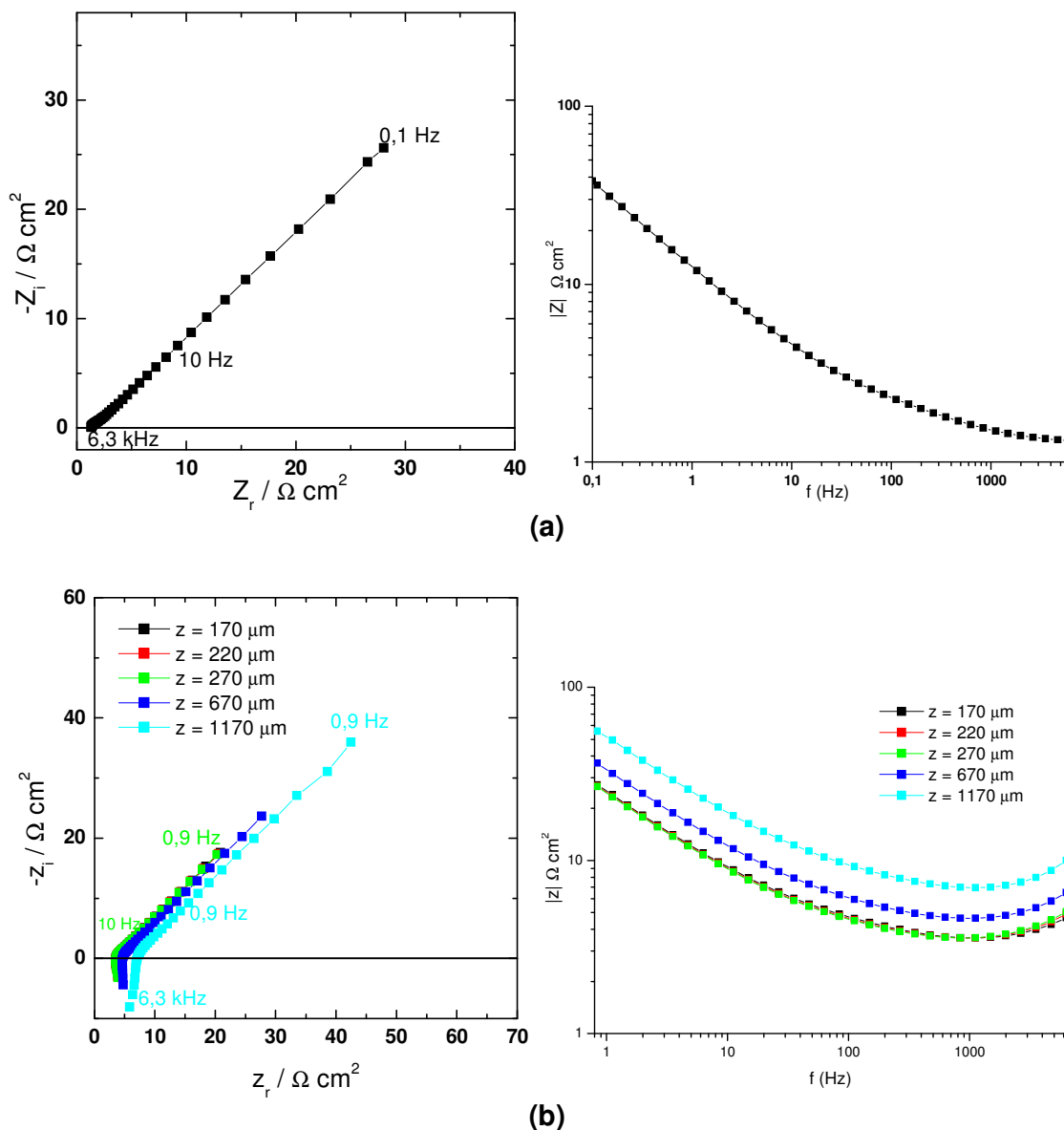


Figura 5.23: Diagramas de Nyquist e de Bode (módulo de impedância) globais (Z) (a), e locais (z) (b) obtidos para eletrodo de grafite vítreo em meio de ferri/ferrocianeto de potássio $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/κ . PCA em $+260 \text{ mV/Ag/AgCl}$.

A partir da análise de trabalhos publicados por Newman e por Nanis e Kesselman; Zou, Thierry e Isaacs (1997) mostram que, para um ET de disco, a diferença de potencial (ddp), em solução, entre as duas pontas de um bi-eleto do colocado próximo à superfície do ET pode ser calculada pela equação 4.11 (já apresentada), já a corrente total pode ser obtida a partir da equação 5.4

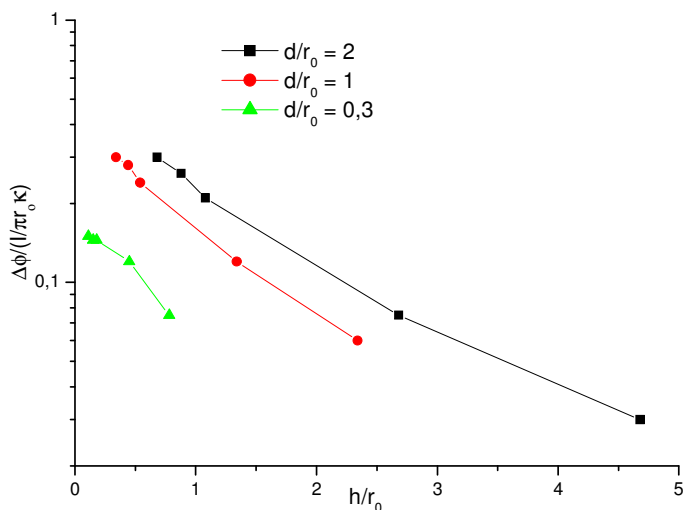
$$\Delta V = \frac{2V_0}{\pi} \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right] \text{ Eq. (4.11)}$$

$$I = 4\kappa r_0 V_0 \text{ Eq. (5.4)}$$

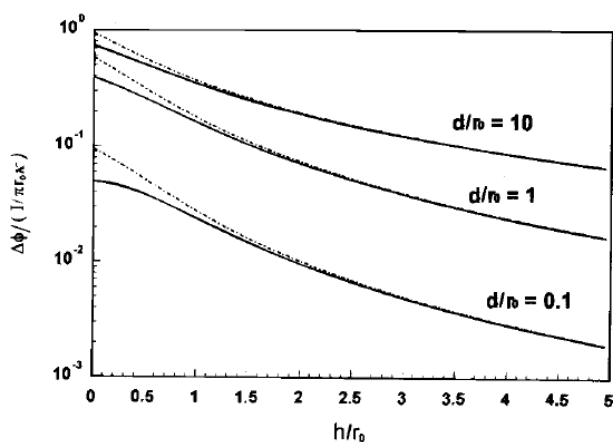
Zou, Thierry e Isaacs (1997), usando uma relação entre as equações (4.11) e (5.4), calcularam os efeitos da distância (h) do bi-eletrodo à superfície do ET e da distância entre as pontas (d) sobre a ddp alternada medida por bi-eletrodos. Os cálculos foram realizados considerando o ET como um disco equipotencial ou como um disco de corrente constante. Os autores indicam que a faixa de maior sensibilidade para as medidas ocorre quando $0,1 \leq d/r_0 \leq 10$ (Figura 3 do artigo referido). Na discussão os autores indicam que se “d/r₀” for inferior a 0,1, deve ocorrer um aumento linear da ddp medida entre as pontas do bi-eletrodo quando este é afastado da superfície do ET, o que se constitui na condição ideal de medida. Assim, mantendo-se fixo o valor de r₀ esta condição ideal pode ser obtida pela diminuição do valor de d. Porém, como demonstrado por Huang *et al.* (2011, no *prelo*, disponível online), a aproximação excessiva entre as pontas do bi-eletrodo torna muito pequena a ddp medida, o que dificulta a aquisição de dados pelos equipamentos comerciais (ver item 4.4). Por sua vez, o aumento desta relação para valores superiores a 10 (afastamento muito grande entre as pontas do bi-eletrodo), embora aumente a ddp medida, faz com que a ponta que se encontra mais longe da superfície do ET se torne insensível à variação do potencial interfacial (a mesma irá funcionar como um eletrodo de referência que não está exposto a qualquer mudança significativa de potencial), o que também não é uma condição adequada (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997).

A Figura 5.24 (a) mostra o cálculo da variação da relação $\frac{\Delta V}{(I/\pi r_0 \kappa)}$ em função de (h/r₀) para diferentes valores de “d/r₀” no qual “d” (distância entre as pontas do bi-eletrodo) é fixo em 490 μm, e fazendo-se variar r₀ (raio do eletrodo de trabalho) entre 500 μm e 3000 μm e “h” (distância entre o bi-eletrodo e a superfície do ET) entre 170 μm a 1170 μm. Na Fig. 5.24 (b) é apresentado os cálculos feitos por Zou, Thierry e

Isaacs, (1997) para as relações com as variações mais significativas para estes parâmetros.



(a)



(b)

Figura 5.24: (a) Variação da diferença de potencial ($\Delta\phi$) em solução, calculada pela equação 4.11 combinada com a equação 5.1, entre as duas pontas de um bi-eletrodo colocado no centro e próximo à superfície de eletrodos de trabalho de disco. r_0 entre $500 \mu\text{m}$ e $3000 \mu\text{m}$, h entre $170 \mu\text{m}$ a $1170 \mu\text{m}$ e $d = 490 \mu\text{m}$. (b) Região com variações mais significativas para estes parâmetros de acordo com Zou, Thierry e Isaacs (1997).

Fazendo-se uma comparação entre as Figuras 5.24(a) e (b) é possível afirmar que os parâmetros utilizados para a construção dos bi-eleletrodos estão dentro da faixa de maior sensibilidade para as medidas de LEIS, o que aperfeiçoa os resultados experimentais.

5.6.2. Estimativa da resolução espacial do bi-eletrodo utilizado para as medidas de LEIS

Como documentado na revisão de literatura, a resolução espacial da LEIS está ligada, dentre outros, a fatores tais como: dimensões da ponta (diâmetro) utilizadas para a construção dos microeletrodos e distância entre as pontas e a superfície do ET (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997; WITTMANN, LEGGAT, TAYLOR, 1999; FRATEUR *et al.*, 2007 e 2008). De acordo com Zou, Thierry e Isaacs (1997), uma das principais razões para a resolução espacial reduzida das técnicas de mapeamento de densidade de corrente em solução é o espalhamento da corrente quando ela deixa o eletrodo, pois a mesma toma o caminho menos resistivo, irradiando a partir da superfície. Para estimar da resolução espacial de seu sistema experimental estes autores (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997) utilizaram como parâmetro os valores de *FWHM* (largura a meia altura – *full width at the half of the maximum*) determinados a partir da curva de diferença de potencial medida pela sonda a uma frequência fixa de perturbação e mantendo fixa a distância (h) entre o bi-eletrodo e a superfície do ET. Como limite para a resolução os autores estabeleceram que a distância entre os centros de dois picos adjacentes similares deveria ser maior que 0,5 vezes o valor da soma de seus *FWHM*. Usando esta metodologia foi estimado que para uma sonda construída com microeletrodos de 10 μm , posicionada a 25 μm da superfície do ET (h), e com distanciamento entre os microeletrodos de 80 μm a resolução espacial estava entre 30 e 40 μm . Foi observado também que a resolução espacial decrescia linearmente com a distância “ h ” (distância entre o bi-eletrodo e a superfície do ET) e também com o aumento de “ d ” (distância entre as duas pontas do bi-eletrodo). Por sua vez, utilizando um equipamento comercial para a realização de ensaios de LEIS (Solartron 1275) Jorcin *et al.* (2006a) estimaram a resolução espacial deste sistema experimental em aproximadamente 1 mm^2 . Para realizar esta estimativa os autores compararam os valores de capacitância obtidos nas medidas de impedância global e local e fizeram a normalização.

Para a determinação da resolução espacial do sistema de medidas utilizado no presente estudo, no mesmo eletrólito de ferri/ferrocianeto já descrito no sub-item anterior (5.6.1), foram realizadas medidas simultâneas de impedância global e local em ETs de carbono vítreo com diferentes raios (r_0). As medidas foram realizadas com bi-eletrodos construídos com microeletrodos de Ag com diâmetros de 80 μm e

160 μm (Figura 4.6), cujas distâncias “d” entre as duas pontas eram de, respectivamente, 550 μm e 490 μm .

No procedimento experimental foram mantidas fixas a posição do bi-eletrodo no centro do ET e a distância “h” entre a ponta mais próxima do bi-eletrodo e a superfície do ET (distância normal), que foram de, respectivamente, 130 μm e 170 μm para os bi-eletrodos com ponta de 80 μm e 160 μm , valores mínimos conseguidos com a geometria do bi-eletrodo de maneira a evitar quebras.

Os ETs foram obtidos a partir do lixamento (com lixa de SiC #1200) de uma das extremidades de um bastão de carbono vítreo cilíndrico que inicialmente possuía 3 mm de diâmetro até a obtenção de uma ponta (cônica), no formato de ponta de lápis. Este bastão foi embutido em resina epoxídica, e após cada série de medidas em uma determinada área, a superfície era lixada com lixa de SiC #1200 até o novo diâmetro desejado (medido aproximadamente com auxílio de microscópio óptico com barra de escala), seguido de lixamento leve com lixa de SiC #2400 de modo a não alterar de maneira considerável a área desejada. A Figura 5.25 mostra uma representação esquemática deste processo. Seguindo este procedimento, foi possível a realização de medidas com discos de carbono vítreo com diâmetros aproximados entre 70 μm e 3000 μm (áreas $3,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ a $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$).

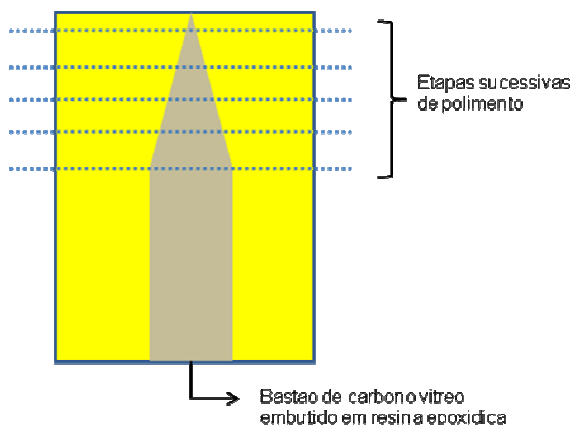


Figura 5.25 – Representação esquemática do processo empregado para a obtenção dos eletrodos de trabalho de carbono vítreo com diferentes diâmetros visando determinar a resolução espacial.

Nas Figuras 5.26 e 5.27 são apresentados, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode (módulo de impedância), obtidos simultaneamente, das medidas de impedância global (a) e local (LEIS) (b) realizadas em ETs de grafite vítreo com diâmetros aproximados de 70 μm a 3000 μm , e com os bi-eletrodos com diâmetros das pontas de 80 μm e 160 μm . As medidas de LEIS (Figuras 5.26(b) e 5.27(b)) foram corrigidas pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/κ (item 4.2.4.6, Tabela 4.3), e as globais (Figuras 5.26(a) e 5.27(a)) pela área aproximada do ET.

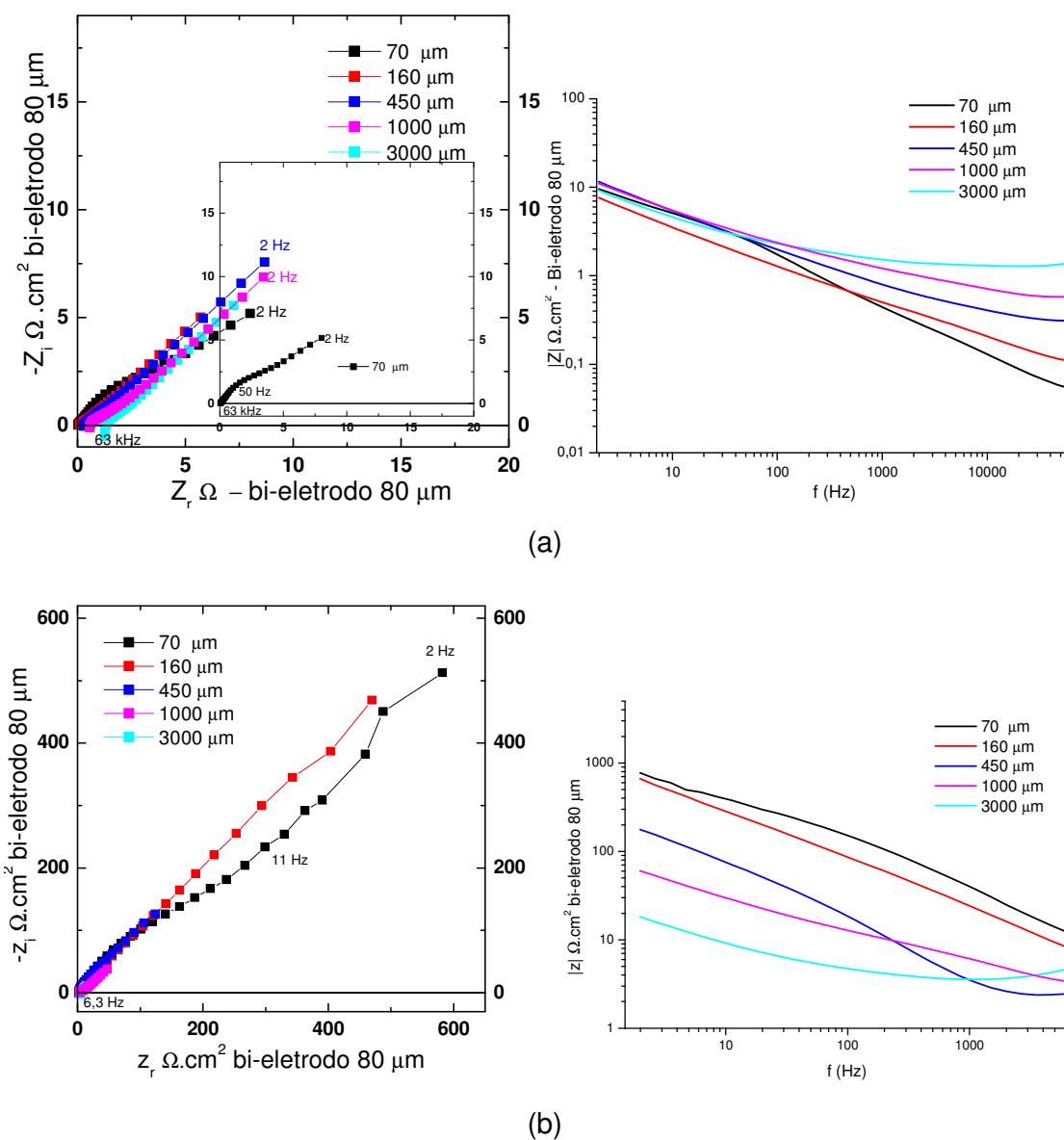


Figura 5.26: Diagramas de Nyquist e Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros variando entre 70 μm e 3000 μm , com um bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 80 μm . Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/κ . Diagramas globais corrigidos pela área aproximada do ET. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl

Assim como no item anterior, nos diagramas de Nyquist observou-se claramente o controle por difusão das espécies eletroativas em BF, caracterizado por um comportamento de Warburg. Também, não foi observada a reação de transferência de carga em AF devido à rapidez do processo, exceto para o ET de 70 μm nas medidas feitas com o bi-eletrodo de 160 μm (Figura 5.27(b)). Em resumo, para as medidas com os dois bi-eletrodos as medidas de LEIS tiveram comportamento semelhante às de EIS, entretanto, com valores de impedância variando bastante com o diâmetro do ET. Já as impedâncias globais, após correção pelas áreas dos ETs, apresentaram valores aproximadamente constantes.

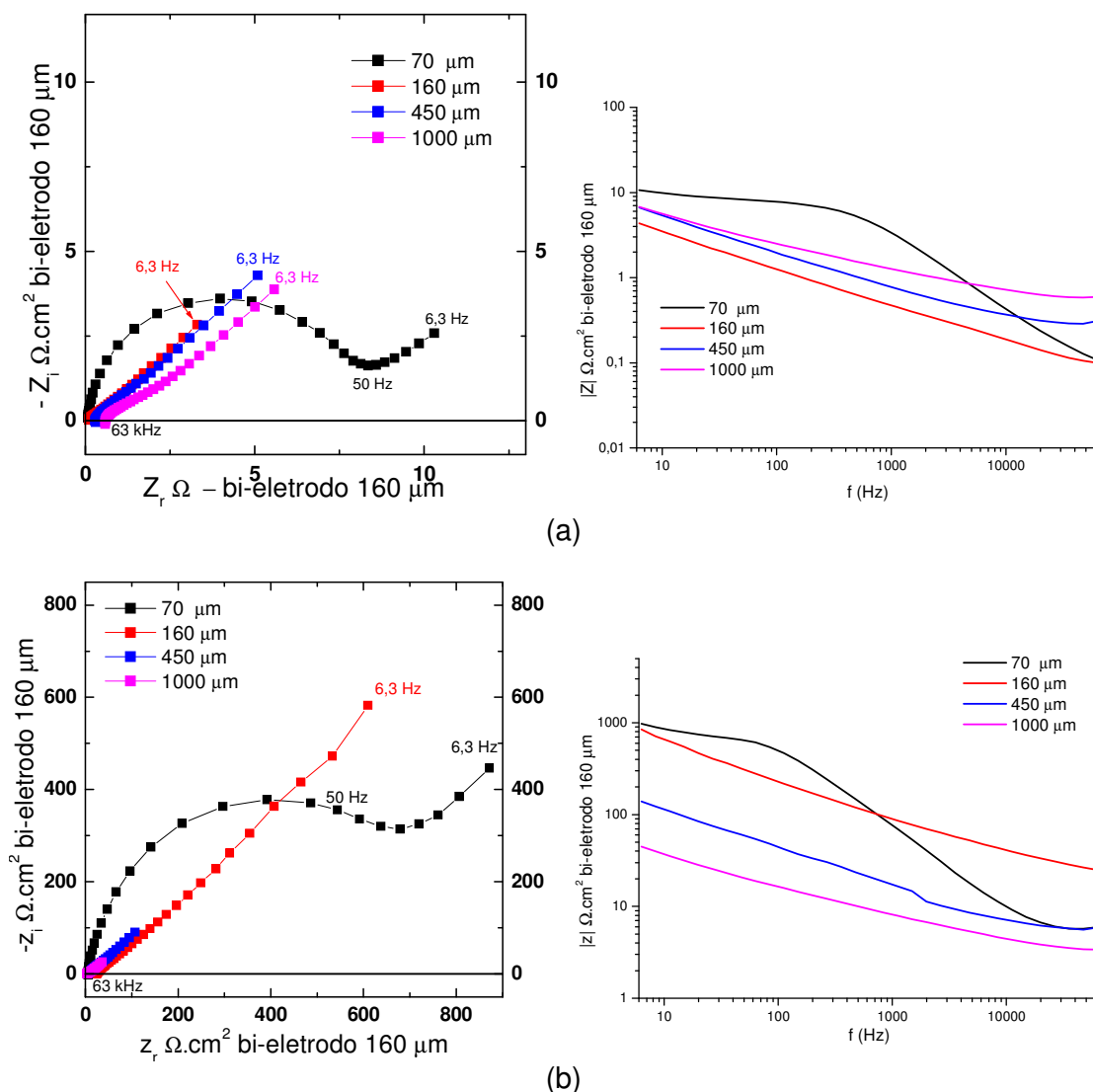


Figura 5.27: Diagramas de Nyquist e Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros variando de 70 μm a 1000 μm , com um bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 160 μm . Diagramas locais corrigidos pelos ganhos do amplificador e pelo fator d/k . Diagramas globais corrigidos pela área aproximada do ET. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl

A idéia inicial para a determinação da resolução espacial da técnica seria o conhecimento de uma área do ET, a partir da qual os módulos dos diagramas de LEIS tenderiam para um valor constante. A seguir, os resultados globais e locais apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27 serão tratados de modo a se estimar a resolução da técnica, seguindo o raciocínio mencionado.

Inicialmente, os diagramas de módulo de impedância globais foram retrçados com valores não corrigidos pelas áreas dos diferentes ETs, de modo a se obter o módulo de impedância em Ω . A Figura 5.28 apresenta, a título de ilustração, os diagramas da Figura 5.26(a) sem correção pela área. A Figura coloca em evidência que, quando o diâmetro do ET aumenta, a resistência do eletrólito diminui (ver comportamento dos valores do módulo em AF), o que está de acordo com a equação 5.5 proposta por Newman (NEWMAN, 1966a), sendo R_e a resistência d eletrólito, ρ_0 a resistividade do eletrólito ($\Omega \cdot \text{cm}$) e r_0 o raio efetivo do ET.

$$R_e = \frac{\rho_0}{4r_0} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

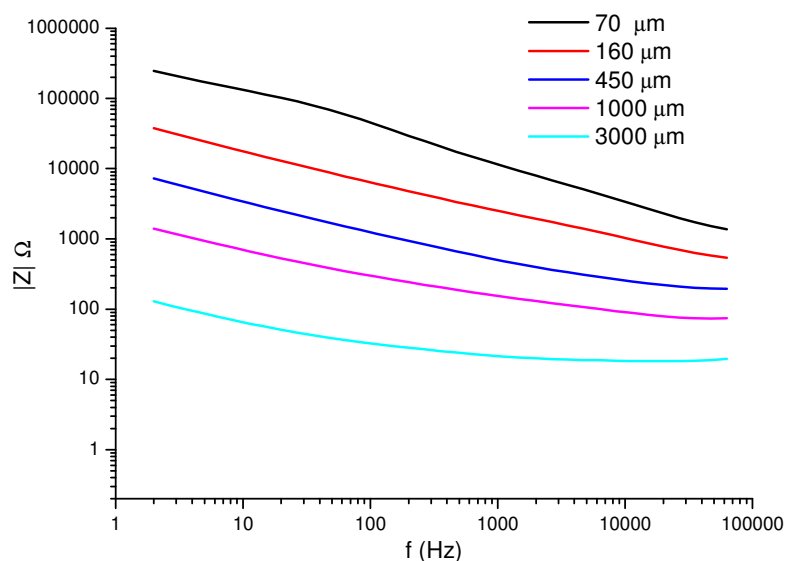


Figura 5.28: Diagramas de Bode (módulo de impedância) das medidas de impedância global realizadas em ET de grafite vítreo com diâmetros aproximados entre 70 μm e 3000 μm . Diagramas obtidos quando da realização simultânea de medidas de impedância local com o bi-eletrodo com diâmetro da ponta de 80 μm (mesmos diagramas apresentados na Figura 5.26(a)). Diagramas não corrigidos pela área dos ETs. OCP em + 260 mV/Ag/AgCl.

A metodologia de preparação dos ETs com diferentes diâmetros por polimento sucessivo do bastão de carbono vítreo (Figura 5.25) não permitia determinar com exatidão os diâmetros dos mesmos. Em função disto a equação 5.5 foi utilizada para calcular o raio efetivo dos ETs (r_0) a partir dos valores da resistência do eletrólito (R_e) determinados no limite AF dos diagramas globais não corrigidos pela área do ET (Figura 5.28). A Tabela 5.8 apresenta os valores dos raios medidos com auxílio de um microscópio óptico e de uma régua, e os estimados pela equação 5.5 para os diferentes ETs. Este último valor foi empregado para estimar a resolução espacial da montagem experimental para as medidas de LEIS.

Tabela 5.8: Valores dos raios dos ETs de carbono vítreo medidos com auxílio do microscópio ópticos e determinados utilizando a equação 5.5, com R_e sendo determinado a partir do limite AF dos diagramas de impedância global apresentados na Figura 5.28.

Raio (μm)	
Medido com auxílio do microscópio óptico	Estimado pela equação 5.5 (raios efetivos)
35	35
80	82
225	200
500	500
1500	1600

Conforme já descrito na parte experimental, Zou, Thierry e Isaacs (1997) mostraram que para um disco equipotencial isolado em um plano infinito a equação 4.12 permite o cálculo da densidade de corrente local na solução sobre o disco. Sendo que o modelo de disco equipotencial é adequado apenas quando a impedância do disco não influencia no caminho da corrente, o qual é determinado apenas pela resistência da solução.

$$i_{local} = \frac{\kappa(\Delta V)}{r_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Na equação 4.12 quando $(h + d)/r_0 \ll 1$ os termos em \tan^{-1} tendem para o próprio argumento e:

$$i_{loc} = \frac{\kappa(\Delta V)}{r_0 \left[\left(\frac{h + d - h}{r_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

$$i_{local}^{ideal} = \kappa(\Delta V) / d \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A equação 4.1, que tem forma semelhante à lei de Ohm, tem sido utilizada para calcular a corrente local quando ETs de disco plano com diâmetros relativamente grandes são empregados. Como já explicitado anteriormente, os diagramas de impedância local apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27 foram corrigidos utilizando esta equação (como lembrete relembra-se que os mesmos foram também corrigidos para o ganho do amplificador).

Porém quando ETs de dimensões reduzidas são utilizados, geralmente, a corrente se espalha rapidamente na solução, e pode levar a erros consideráveis na estimativa da impedância superficial se a fórmula simplificada for utilizada (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997). A Figura 5.29 apresenta a variação da relação $(h + d)/r_0$ em função dos diferentes raios dos ETs estimados pela eq. 5.5 (valores de r_0 efetivo retirados da Tabela 5.8). O gráfico mostra que para nenhum dos ETs empregados esta relação foi muito menor que a unidade. Portanto, neste item, a impedância local foi corrigida utilizando a equação 4.12 ao invés da relação simplificada 4.1.

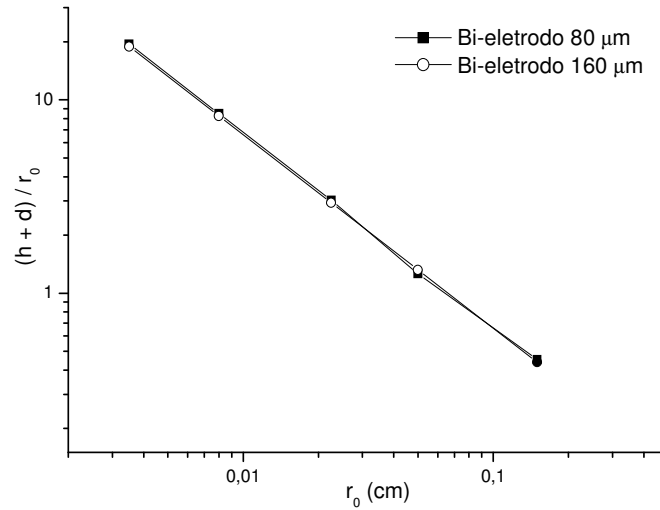


Figura 5.29: Variação de $(h + d)/r_0$ em função do raio do ET para bi-eletrodos construídos com fios de Ag com diâmetros de 80 μm e 160 μm . Para o bi-eletrodo de 80 μm : $h = 130 \mu\text{m}$ e $d = 550 \mu\text{m}$; para o bi-eletrodo de 160 μm $h = 170 \mu\text{m}$ e $d = 490 \mu\text{m}$. Os diferentes valores de r_0 foram estimados pela equação 5.5 e estão apresentados na segunda coluna (raio efetivo) da Tabela 5.8.

Visando determinar uma relação entre as equações 4.12 e 4.1, multiplicou-se o numerador e o denominador da primeira pela distância entre os microeletrodos (d).

$$i_{local}^{real} = \frac{\kappa(\Delta V) d}{d r_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Levando em consideração a equação 4.1, é obtido:

$$i_{local}^{real} = i_{local}^{ideal} Y \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Onde:

$$Y = \frac{d}{r_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{h+d}{r_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h}{r_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq. (5.8)})$$

A Figura 5.30 apresenta a variação de Y com o raio dos diferentes ETs utilizados neste item. Verifica-se que o valor do termo de correção aumenta à medida que o raio do ET diminui, tendendo para um valor constante à medida que r_0 aumenta.

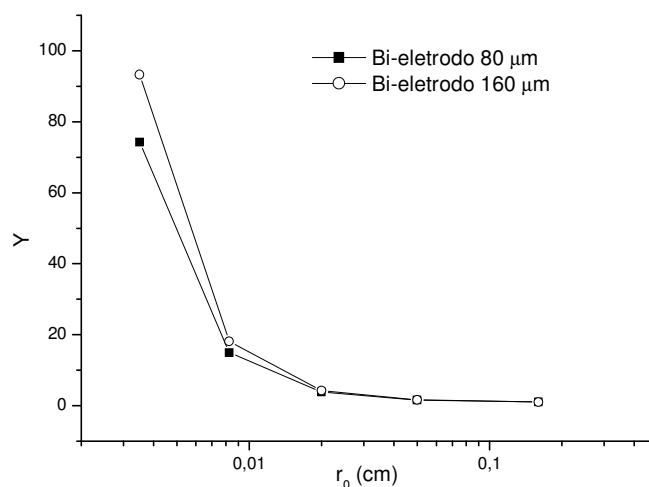


Figura 5.30: Variação de Y em função do raio do ET para bi-eletrodos construídos com fios de Ag com diâmetros de 80 μm e 160 μm . Valores de r_0 efetivos apresentados na Tabela 5.8.

O valor de Y obtido para cada raio de ET (Figura 5.30) foi utilizado para corrigir o módulo de impedância do menor ponto em BF de cada um dos diagramas de LEIS (Figuras 5.26(b) e 5.27(b)). Neste procedimento os valores dos módulos de impedância BF foram divididos pelos valores de Y e, além disso, foram multiplicados pelo r_0 estimado (Tabela 5.8), de modo a se obter uma densidade de corrente local. Isto porque, para ETs de dimensões reduzidas, a corrente não é proporcional à área, mas sim ao raio, assim como verificado em trabalhos de estudos eletroquímicos que utilizam microeletrodos (FLEICHMANN *et al.*, 1987; ZOSKI, *et al.*, 1990; BOND, OLDHAM, ZOSKI, 1989).

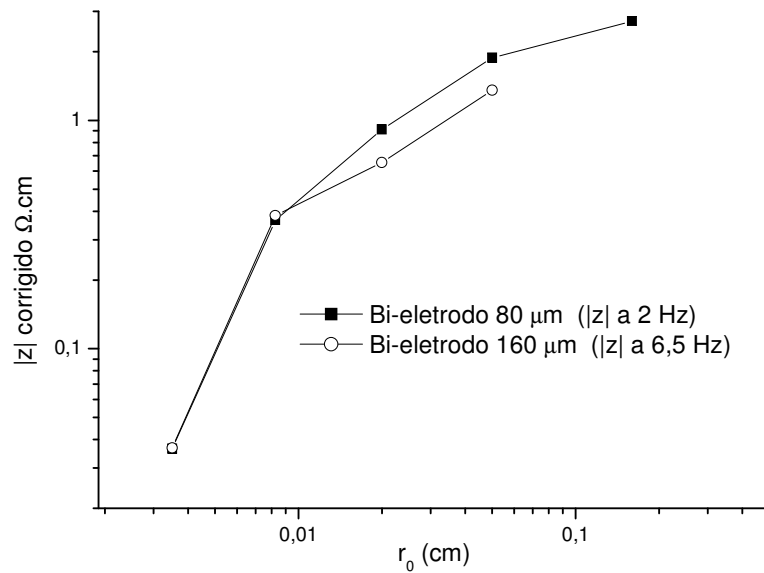


Figura 5.31: Módulo da impedância local do menor ponto BF dos diagramas apresentados nas Figuras 5.26(b) (bi-eletrodo com ponta 80 μm) e 5.27(b) (bi-eletrodo com ponta 160 μm), corrigidos pelo fator Y e pelo raio (r_0). Valores de r_0 efetivo apresentados na Tabela 5.8.

Da Figura 5.31 verifica-se que, considerando raios crescentes dos ETs, a partir do terceiro ponto (r_0 efetivo correspondente a 200 μm) os valores de $|z|$ corrigido em BF tendem a se estabilizar para os dois bi-eletrodos, mostrando que a resolução espacial do sistema de medidas se encontra próxima a este valor. Na Figura 5.32 está apresentada uma simulação onde os valores de $|z|$ em BF da Figura 5.26(b) foram corrigidos por Y calculado considerando “ h ” = “ d ” = 100 μm , os valores calculados estão comparados os experimentais obtidos para o bi-eletrodo construído com fio de Ag com 80 μm , para o qual “ h ” e “ d ” são, respectivamente, 130 μm e 550 μm . Verifica-se nesta comparação que a diminuição da distância “ d ” na simulação proporcionou uma estabilização mais visível do $|z|$ em BF.

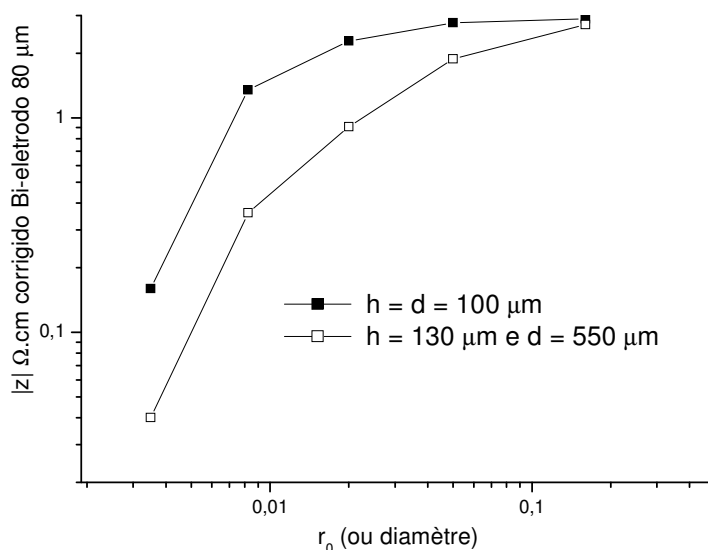


Figura 5.32: Módulo da impedância local do menor ponto BF dos diagramas apresentados na Figura 5.26(b)(bi-eletrodo com ponta 80 μm) corrigidos pelo fator Y considerando: $h = d = 100$ μm (simulado) e $h = 130$ μm e $d = 550$ μm (experimental). Valores de r_0 efetivo, apresentados na Tabela 5.8.

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.31 não se verifica efetivamente que os valores de módulo impedância local em BF ficaram constantes quando r_0 foi maior que 200 μm, que era o alvo do raciocínio adotado neste capítulo. Entretanto, como é possível verificar na comparação apresentada na Figura 5.32 entre os dados experimentais e os simulados, isto se deve ao elevado valor da distância entre as duas pontas no bi-eletrodo construído. Entretanto, o comportamento aproximadamente constante para o módulo da impedância local em BF a partir deste valor de raio, permite propor que, considerando ETs em forma de disco, a resolução espacial deve estar próxima de um diâmetro de 500 μm.

5.6.3. Conclusões parciais

Os resultados obtidos neste item permite concluir que:

- O sistema montado para as medidas de LEIS registra adequadamente as variações da impedância, uma vez que, utilizando um sistema modelo, resultados equivalentes aos obtidos com a EIS foram encontrados;
- Os resultados da determinação da resolução espacial indicam que a mesma é de cerca de 500 μm, e que, para o sistema montado a mesma foi prejudicada pela grande distância entre as pontas do bi-eletrodo. Entretanto este valor nos parece

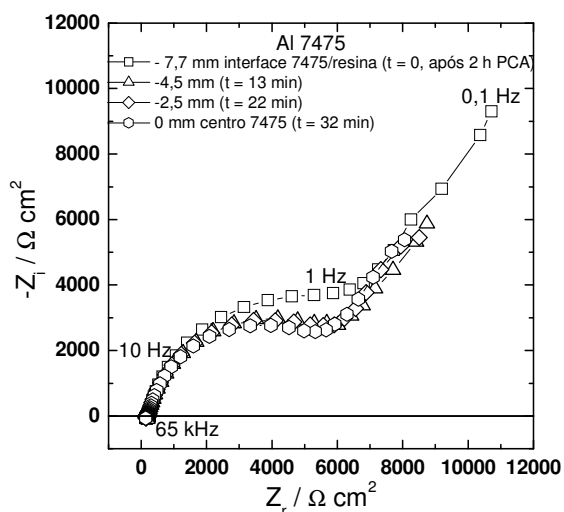
suficiente para o estudo dos eletrodos modelos, onde a interface entre a liga 7475 e o cobre são bem definidas;

- A metodologia utilizada para determinação da resolução espacial utilizada no presente trabalho é original, podendo ser utilizada no futuro para determinar este parâmetro para outros sistemas de medidas de LEIS.

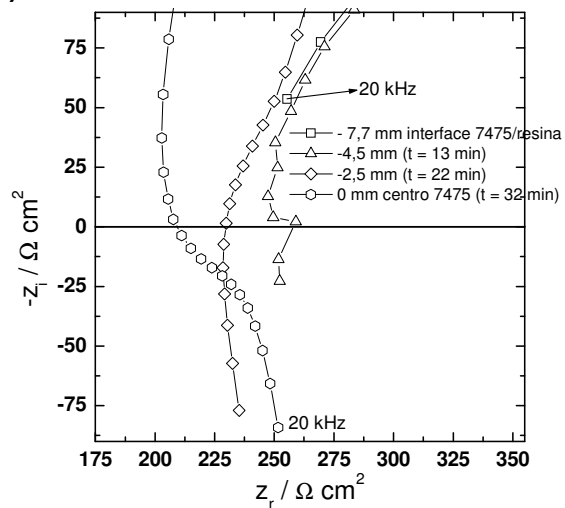
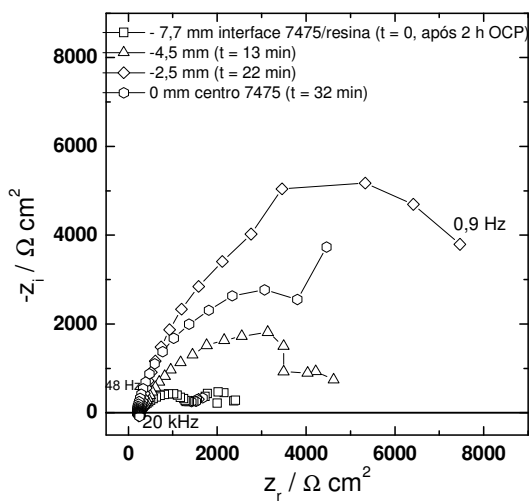
5.7. Medidas de LEIS sobre cada um dos metais do par galvânico simulado

5.7.1. Medidas de LEIS sobre a liga de Al 7475-T761

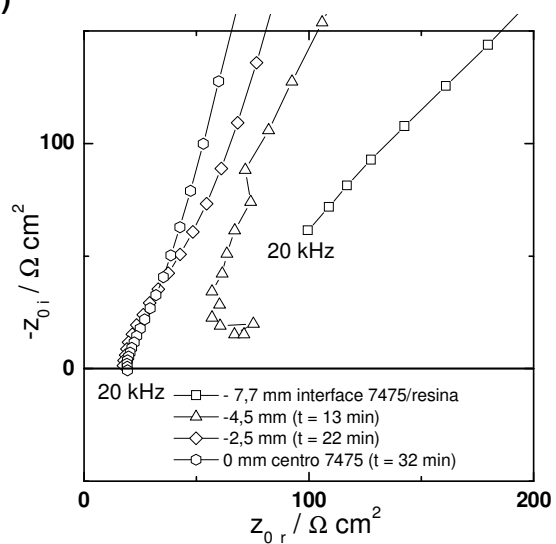
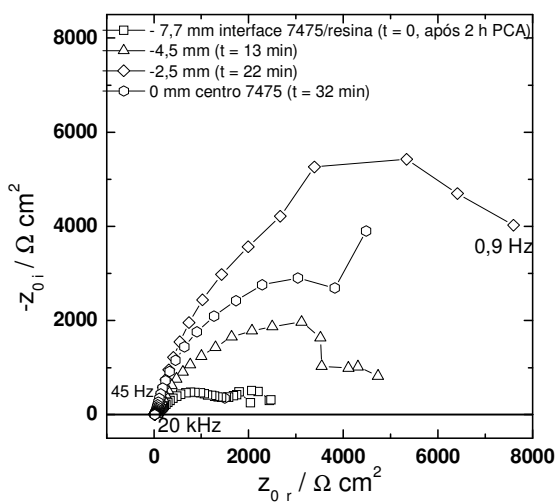
Para a liga 7475, num ET de 15,4 mm de diâmetro, medidas de impedância Z (globais), z (locais) e z_o (interfaciais locais) foram realizadas simultaneamente em meio de Na_2SO_4 10 mM, deslocando radialmente o bi-eletrodo com ponta de 160 μm . As medidas foram realizadas no PCA a partir da interface eletrodo de trabalho/resina (-7,7 mm) ao longo de todo o diâmetro, passando pelo centro (0 mm) e seguindo para a outra interface ET/resina (+7,7 mm). A primeira medida foi realizada após 2h de imersão, tempo necessário para estabilização do PCA. Tendo em vista que as medidas locais possuem um limite de frequência mais restrito (dispersões consideráveis começam a aparecer em frequências inferiores a 1 Hz), a menor frequência investigada foi 100 mHz, de modo que o tempo para obtenção de um diagrama completo foi de aproximadamente oito (8) minutos. A Figura 5.33 apresenta os resultados destas medidas: (a) global, (b) local e (c) interfacial local, juntamente com a impedância ôhmica local (d) calculada a partir da diferença entre a impedância local e a interfacial local (ver item 4.2.4.3 do capítulo de materiais e métodos). Nesta Figura são apresentados apenas os diagramas de Nyquist obtidos somente ao longo de um raio (da interface até o centro do eletrodo de trabalho) de modo a facilitar a análise.



(a)



(b)



(c)

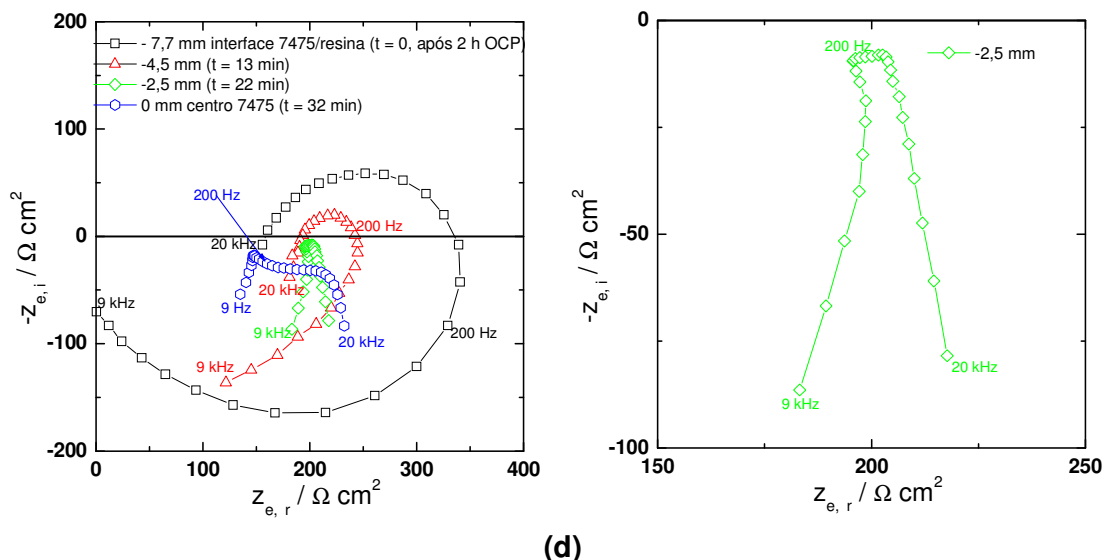


Figura 5.33: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (c) e ôhmica local (d) realizadas com ET da liga de Al 7475-T761 com 15 mm diâmetro em meio de Na_2SO_4 10 mM. Medidas realizadas no PCA (-0,7 V/ESS) com o bi-eletrodo posicionado o mais próximo possível da superfície do ET.

Na impedância global (Figura 5.33(a)) é possível verificar que não houve evolução significativa dos diagramas durante a sequência de medidas realizadas, cuja duração foi de aproximadamente 30 minutos, indicando que o sistema se encontra em condição estacionária. Como esperado, os diagramas são compostos por um arco capacitivo em alta frequência, cuja interpretação física já foi anteriormente discutida (vide item 5.2), seguido de um comportamento difusivo BF, provavelmente devido ao transporte do oxigênio.

Para as medidas de impedância local (Figura 5.33(b)) verifica-se que o módulo da impedância varia de acordo com o posicionamento radial do bi-eletrodo, com as posições mais próximas da interface ET/resina (- 7,7 mm) tendendo a apresentar menores valores. Este tipo de resposta está de acordo com o modelo de distribuição de potencial em eletrodos de disco embutidos num isolante propostos por Newman (1966a; 1966b), no qual a acessibilidade do eletrólito é maior na interface metal/isolante, o que explica os menores valores de impedância locais observados na região de interface. A regularidade da tendência observada nestes diagramas indica que a distribuição de potencial ou de corrente induzida pela geometria do eletrodo ao longo da superfície deve ser a principal responsável pela dispersão de constante de tempo observada quando o bi-eletrodo foi deslocado radialmente (HUANG *et al.*, 2007a, 2007b). Entretanto, a presença de uma componente radial na corrente local, não detectada pelo bi-eletrodo, também pode ser parcialmente

responsável por estas diferenças. Devido à resolução espacial do sistema, discutida no item anterior, não se acredita que a atividade eletroquímica entre os IMs e a matriz tenha alguma influência nos resultados de impedância local.

A Figura 5.33(b) também apresenta ampliações da região AF dos diagramas de impedância local. Na mesma verifica-se um arco indutivo cuja forma e faixa de frequência dependem da posição radial do bi-eletrodo, sendo mais acentuado na região central e tendendo a desaparecer para as posições radiais mais periféricas, o que coincide com comportamentos identificados em diversos trabalhos experimentais já publicados (GALÍCIA *et al.*, 2009; JORCIN *et al.*, 2009; FRATEUR *et al.*, 2007). Como já discutido na revisão de literatura a resposta indutiva em AF deve-se à contribuição da impedância ôhmica local para a impedância local (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c), já que esta primeira componente não é puramente real, possuindo também um componente imaginário. Com relação à variação do arco indutivo AF com o posicionamento radial do bi-eletrodo, isto é consequência da distribuição não uniforme do potencial e/ou corrente ao longo do raio do ET, efeito este que é induzido pela geometria do eletrodo (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c), e que provoca uma dispersão da constante de tempo associada à impedância ôhmica local.

É importante destacar que a presença de um arco indutivo em AF também foi verificada em um dos trabalhos pioneiros de LEIS (LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992). No mesmo, analisando os resultados apresentados na Figura 9 do artigo (diagramas de Bode para o Al e para o Mo obtidos por LEIS), os autores relatam uma queda da impedância na região AF nos diagramas locais obtidos sobre os dois metais, e que não foi explicada pelos autores por falta de compreensão total do fenômeno (*in the frequency range between 100 and 6000 Hz, a dip in the Mo impedance data may be seen. This "dip" at high frequency may also be observed on close inspection of the Bode magnitude data for 99.999% Al obtained from the scanning ac impedance technique. While this anomaly is not wholly understood at this time it has had little consequence on data analysis*). Como já destacado na revisão de literatura, a publicação dos trabalhos de Huang e colaboradores (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c) foi um marco importante na interpretação dos resultados de LEIS, pois, a partir deles, este tipo de resposta passou a ter um significado físico nos diagramas de LEIS.

A Figura 5.33(c) mostra os diagramas de Nyquist para a impedância interfacial local nas diferentes posições radiais do bi-eletrodo. Os mesmos apresentam formato e ordem de grandeza semelhante aos diagramas de impedância local (Figura 5.33(b)). Na mesma Figura mostra-se também que estes diagramas apresentam resposta indutiva na região AF para as posições radiais mais centrais. Cálculos teóricos indicam que os diagramas de impedância interfacial local não devem apresentar resposta indutiva AF, pois os mesmos não são afetados pela impedância ôhmica local (relembrar que esta impedância é calculada a partir da relação entre o potencial local medido entre um eletrodo de referência posicionado no limite externo da dupla camada difusa e um eletrodo de referência posicionado longe da superfície do ET e a corrente local) (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c). Entretanto, a geometria do bi-eletrodo impede este posicionamento ideal fazendo com que esta impedância seja ligeiramente influenciada pela impedância ôhmica local (FRATEUR *et al.*, 2007).

A Figura 5.33(d) apresenta os diagramas de Nyquist para a impedância ôhmica local, que foi calculada a partir da diferença entre as impedâncias local e interfacial local. Nos mesmos os pontos em BF foram suprimidos por apresentarem valores de impedância real negativa, o que não tem significado físico. Desta maneira, o menor valor de frequência apresentado é de 9 Hz, o que se deve ao fato de ser muito difícil medir a ddp entre as duas pontas do bi-eletrodo em BF. Como a impedância ôhmica local é calculada pela diferença entre as impedâncias local e interfacial local, pequenas dispersões nos valores experimentais podem levar a valores negativos de resistência real no diagrama de Nyquist. Pontos AF não foram removidos. Como o significado físico da impedância ôhmica local ainda não está muito claro, estes diagramas serão discutidos apenas qualitativamente.

Cálculos realizados por Huang *et al.* (2007a, 2007b, 2007c) para sistemas eletroquímicos menos complexos mostram que a impedância ôhmica local apresenta componente imaginário apenas na faixa de frequência influenciada pela distribuição não uniforme de potencial induzida pela geometria do eletrodo, e que se situa em uma faixa intermediária de frequência. Nos limites AF e BF esta impedância tende para valores puramente reais. Entretanto, simulações recentes realizadas para sistemas eletroquímicos mais complexos, envolvendo intermediários adsorvidos (WU *et al.*, 2009a, 2009b) indicam que esta impedância também pode apresentar

comportamento complexo nas regiões BF, o que, para o sistema que foi simulado, estaria associado à influência da distribuição não uniforme de potencial induzida pela geometria do eletrodo nos fenômenos que ocorrem em BF (no caso específico a adsorção de um intermediário da reação). Porém, devido à interpretação ainda precária deste tipo de impedância local, seria precipitado tentar associar os resultados BF da Figura 5.33(d) a algum fenômeno físico específico.

Assim como nas Figuras 5.33(b) e (c), verifica-se que a forma dos diagramas de impedância ôhmica local (Figura 5.33(d)) é extremamente dependente do posicionamento radial do bi-eletrodo, passando de uma resposta puramente indutiva quando o mesmo foi posicionado no centro do ET para um comportamento indutivo-capacitivo-indutivo na interface metal-resina. Este tipo de resposta está coerente tanto com resultados de simulações matemáticas (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c), como com resultados experimentais apresentados por outros autores para outros sistemas (FRATEUR, 2008). Entretanto, como já destacado anteriormente, explicações físicas para esta variação de comportamento para a impedância ôhmica local ainda não estão consolidadas, sendo prematuro qualquer tipo de associação que não seja a distribuição não uniforme de potencial associada à geometria do eletrodo. Neste ponto é importante lembrar que, como já discutido na revisão de literatura, Frateur *et al.* (2008) eliminaram o efeito da impedância ôhmica local sobre os diagramas de impedância local utilizando um “*recessed electrode*” (eletrodo em fundo de poço), o que foi atribuído ao fato de que com este tipo de geometria a distribuição primária de potencial na solução torna-se uniforme.

Ainda para a liga de Al 7475, utilizando um eletrodo de trabalho de 15,4 mm de diâmetro, medidas de impedância global e local foram realizadas em meio de Na_2SO_4 1 mM com o bi-eletrodo de 160 μm sendo deslocando radialmente. Os diagramas também foram obtidos no PCA, porém os experimentos só puderam ser realizados após 12 h de imersão, pois após 2 h o potencial ainda não se apresentava estável. A Figura 5.34 apresenta os diagramas de Nyquist para estes experimentos. Qualitativamente os resultados foram muito semelhantes àqueles obtidos na solução mais concentrada. Assim, não foram verificadas variações significativas nas medidas globais durante o decorrer do experimento, o que mostra que o sistema está no estado estacionário, e os diagramas locais apresentaram os mesmos aspectos que na solução mais concentrada: variação do módulo da

impedância em função do posicionamento do bi-eletrodo e resposta indutiva na região AF. Entretanto, na região BF, verificou-se que a dispersão dos pontos experimentais foi menos acentuada na solução menos concentrada, confirmando que a resolução das medidas locais aumenta com a diminuição da condutividade do eletrólito, como já explicitado em diferentes trabalhos (BLANC *et al.*, 2010; JORCIN *et al.*, 2009). Apesar de não apresentados os diagramas referentes às impedâncias interfacial local e ôhmica local seguiram as mesmas tendências observadas para a solução 10 mM de Na_2SO_4 .

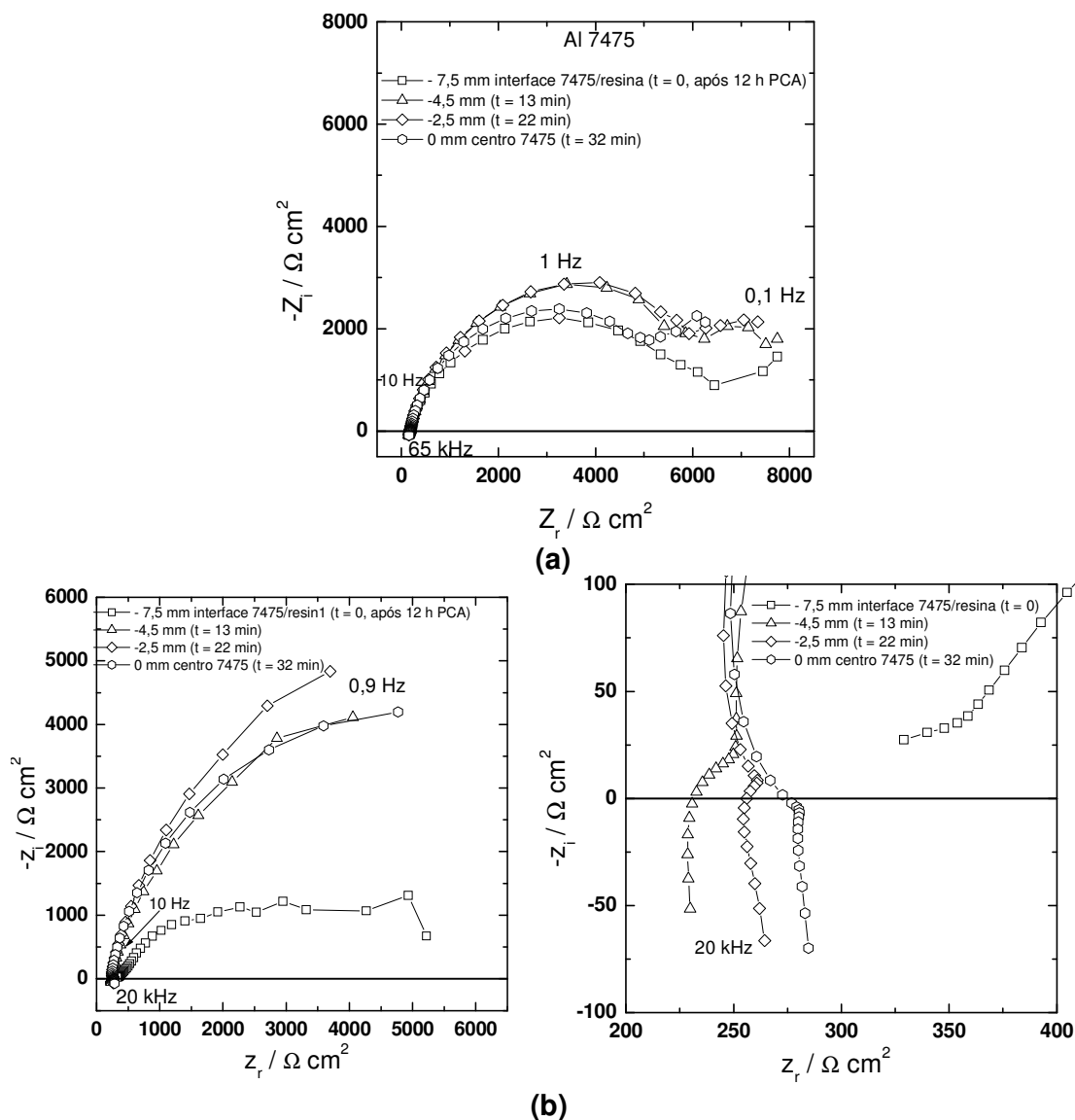


Figura 5.34: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas em ET da liga de Al 7475-T761 com 15 mm após 12 h de exposição em meio de Na_2SO_4 1 mM. Medidas realizadas no PCA (-0,60 V/ESS) com o bi-eletrodo posicionado o mais próximo possível da superfície do ET.

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do eletrólito sobre o resultado da LEIS, são apresentados na Figura 5.35 os diagramas de impedância local para as posições radiais -4,5 mm (a) e 0 mm (b) para as concentrações de Na_2SO_4 1 mM e 10 mM. Desta Figura, verifica-se que as impedâncias locais são menores na solução mais concentrada, o que deve estar associado à maior atividade eletroquímica superficial. Observa-se também que, na região BF, os pontos experimentais são menos dispersos na solução menos concentrada, confirmando o fato de que a resolução da LEIS é melhorada quando utiliza-se eletrólitos diluídos (JORGIN *et al.*, 2009). Para as duas concentrações verifica-se que a faixa de frequência da resposta indutiva AF diminui à medida que o bi-eletrodo é deslocado para a periferia.

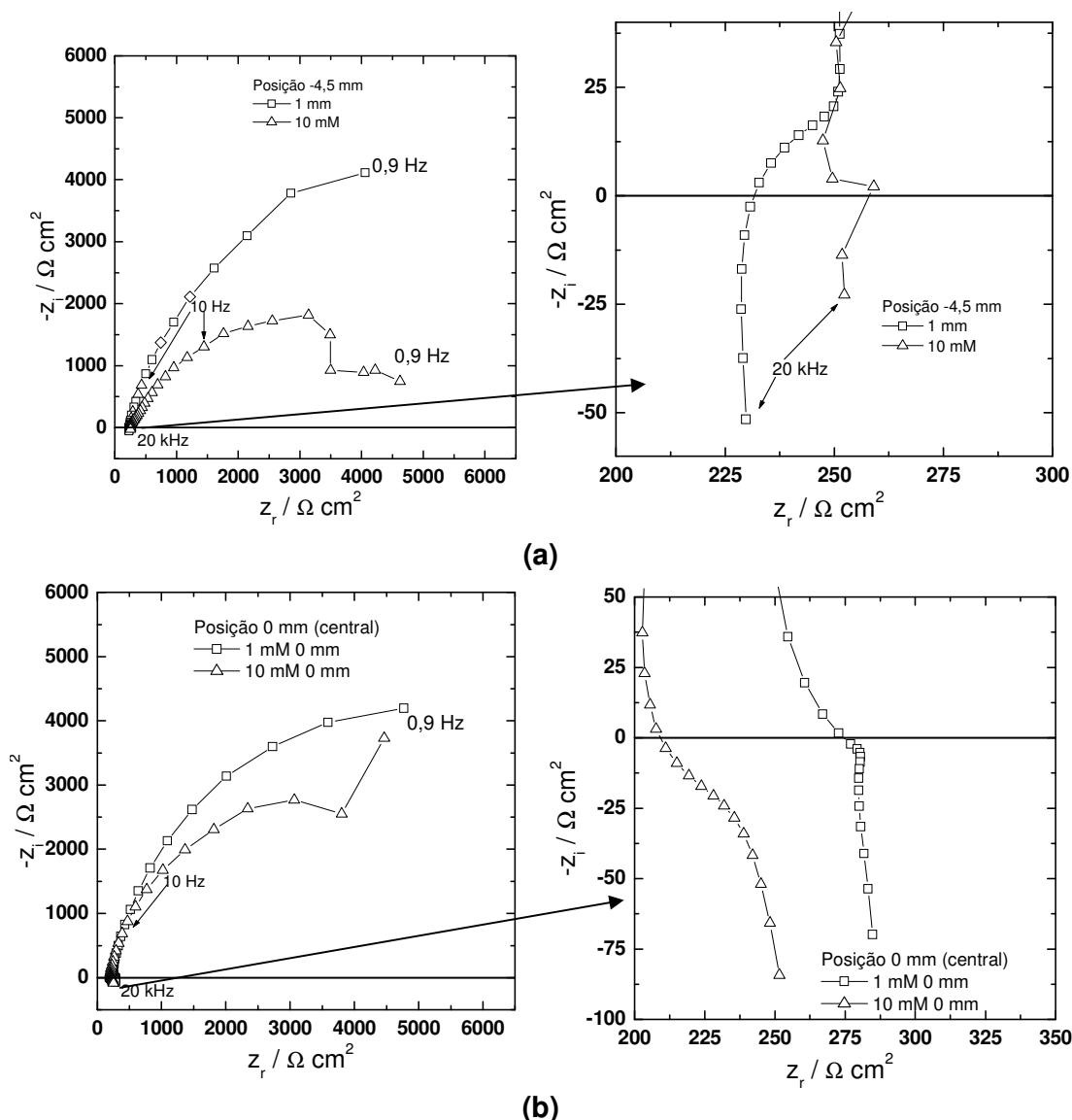


Figura 5.35: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância local nas posições radiais -4,5 mm (a) e 0 mm (b) realizadas no ET da liga de Al 7475 de 15 mm em solução de Na_2SO_4 1 mM e 10 mM.

5.7.2. Medidas de LEIS sobre o cobre puro

Medidas de LEIS também foram realizadas com ETs circulares de cobre puro com diâmetro de 15 mm em meio de Na_2SO_4 10 mM, utilizando o bi-eletrodo com ponta de $160\ \mu\text{m}$. As medidas foram realizadas no PCA com amplitude de perturbação de 50 mV, após 2 h de estabilização, e apenas com deslocamento radial do bi-eletrodo, mantendo fixa a distância entre o mesmo e a superfície do eletrodo de trabalho em $170\ \mu\text{m}$. A Figura 5.36 apresenta os diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e de impedância local (b).

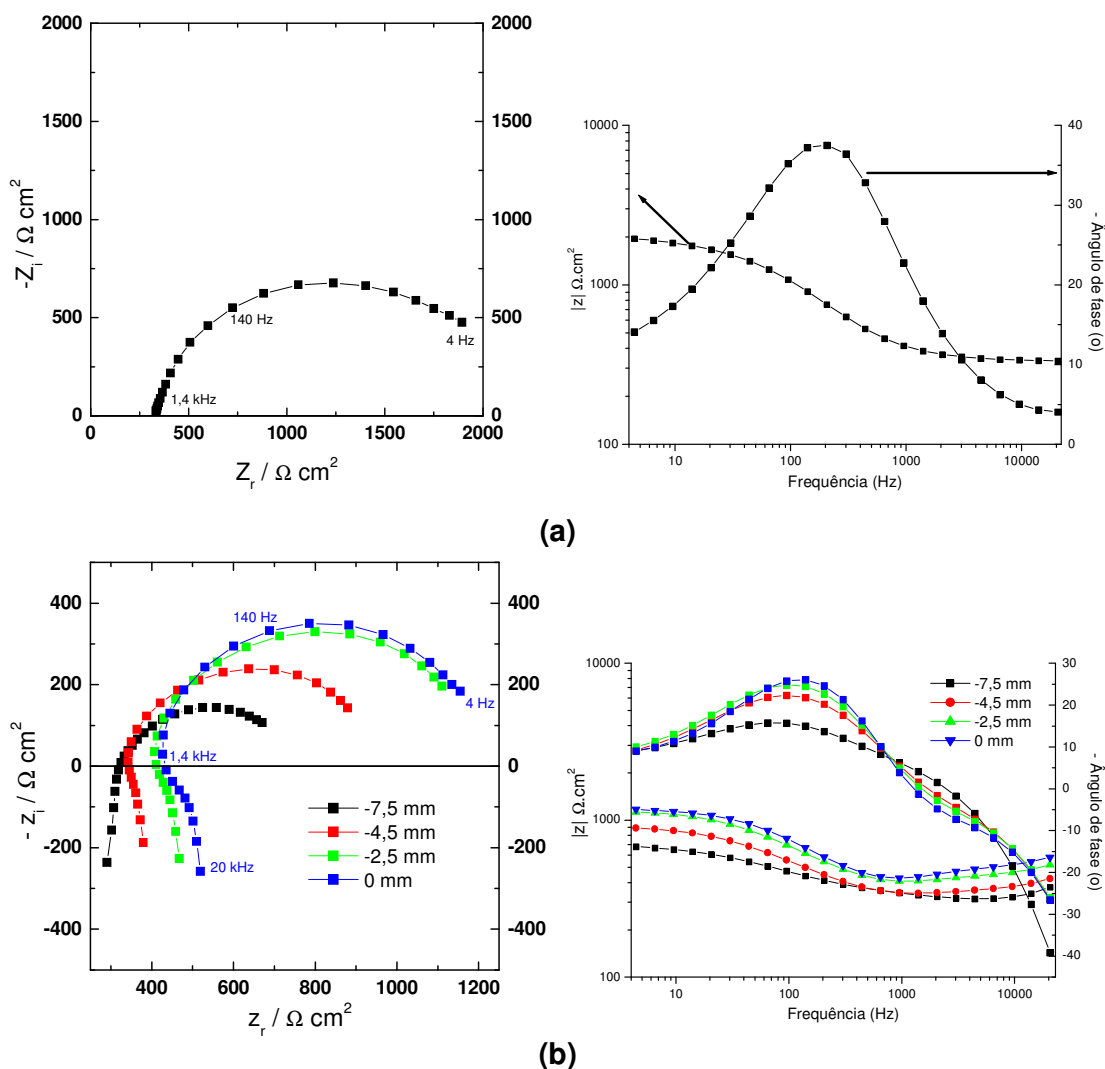


Figura 5.36: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas no ET de cobre de 15 mm após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM no PCA a $-0,37\ \text{V/ESS}$.

Para a faixa de frequência investigada, a Figura 5.36(a) mostra um único arco capacitivo. Na literatura diagramas de impedância para o cobre em meio de sulfato neutro geralmente apresentam comportamentos mais complexos, com diagramas achatados e apresentando evidências de mais de uma constante de tempo (MENNUCCI, 2011; ISMAIL *et al.*, 2004). Entretanto o diagrama apresentado na Figura 5.36(a) foi obtido em uma faixa de frequência reduzida (apenas na faixa onde os diagramas de impedância local apresentaram resultados relevantes), e com amplitude de perturbação superior àquelas normalmente empregadas nos ensaios tradicionais de EIS, o que pode justificar as diferenças encontradas.

Os diagramas de impedância local (Figura 5.36(b)) apresentaram resposta semelhante aos diagramas globais (mesma forma de diagramas e com impedâncias da mesma ordem de grandeza). Verifica-se ainda que z apresentou menores valores quando o bi-eletrodo foi posicionado na borda do ET, o que está de acordo com a distribuição não uniforme de potencial induzida pela geometria para um eletrodo de disco plano embutido em um isolante infinito (NEWMAN J., 1966a) gerando uma dispersão de frequência. Sendo que este aspecto já foi discutido anteriormente para a liga de Al (vide item anterior). Assim, nas regiões de borda as impedâncias são menores devido à maior acessibilidade do eletrólito.

Os diagramas da Figura 5.36(b) mostram também o arco indutivo AF. Como já discutido para a liga de Al, este tipo de resposta deve-se à contribuição da impedância ôhmica local sobre os diagramas de impedância local (HUANG. *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c). Verifica-se que a resposta indutiva é mais acentuada no centro do eletrodo que na periferia, mostrando uma dispersão de constante de tempo, que está associada à distribuição de não uniforme de potencial sobre a superfície do eletrodo (Newman 1966a; 1966b).

5.7.3. Conclusões parciais

Os resultados deste item nos permitem concluir que:

- Os diagramas de LEIS apresentam uma dispersão de frequências que está associada à distribuição não uniforme de potencial sobre a superfície do eletrodo disco plano embutido em um plano infinito, a qual é induzida pela própria geometria do sistema. Isto induz à variação nas respostas de LEIS (impedância local,

interfacial local e ôhmica local) quando o bi-eletrodo é deslocado radialmente sobre a superfície do ET;

- Os diagramas de impedância local apresentam uma resposta indutiva em altas frequências que está associada à contribuição da impedância ôhmica local para este tipo de diagrama. Devido a questões geométricas (não é possível posicionar o bi-eletrodo exatamente do limite externo da dupla camada difusa) os diagramas de impedância interfacial local também apresentam uma pequena contribuição da impedância ôhmica;

- Para os dois sistemas, os diagramas de impedância local e interfacial local apresentaram menores valores de impedância quando o bi-eletrodo foi posicionado na interface entre o ET e a resina, refletindo a maior acessibilidade do eletrólito nesta região;

- Nos ensaios realizados com a liga de Al nas diferentes concentrações os diagramas de impedância local se mostraram sensíveis a esta variável. Assim a impedância foi mais elevada na solução menos concentrada;

- Os resultados obtidos neste item também confirmaram que a resolução da técnica de LEIS aumenta quando eletrólitos menos concentrados são empregados. Desta maneira, na região BF menor dispersão foi observada nos ensaios realizados na solução de Na_2SO_4 1 mM quando comparada à solução 10 mM.

5.8. Medidas de LEIS com eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu em meio de sulfato de sódio

Neste item serão apresentados os resultados obtidos com os eletrodos modelos formados pelos par galvânico entre a liga Al 7475 e o cobre puro (ver Figura 4.2). Por razão de simplificação, neste item, será designado como “par pequeno” o eletrodo modelo no qual o diâmetro do cobre é de 5 mm e “par grande” aquele no qual o diâmetro do cobre é de 11 mm. A relação de área Al 7475/Cu no eletrodo modelo “par pequeno” é de 9, já no eletrodo modelo “par grande” é de 0,7.

5.8.1. Observações do efeito galvânico nos eletrodos modelos por microscopia óptica

Com o objetivo de documentar o efeito galvânico na corrosão do par Al 7475/Cu, os dois eletrodos modelos: “par grande” e “par pequeno” foram expostos a Na_2SO_4 10 mM, naturalmente aerado, por 24 h. A Figura 5.37 apresenta as fotografias após a exposição e secagem. É possível verificar um ataque intenso na interface Al 7475/Cu para os dois sistemas, com a formação de produtos de corrosão brancos, evidenciando uma atividade eletroquímica mais intensa nesta região. Além disso, para os dois eletrodos, foi possível verificar a formação de um depósito cor de cobre sobre a liga 7475, muito próximo da interface, conforme indicado na imagem obtida em microscópio óptico (200 x de aumento) do “par pequeno” (Figura 5.38). Jorcin *et al.* (2008), também identificaram a formação de depósitos de cobre sobre o Al em um eletrodo modelo Al(puro)/Cu na interface entre os metais. De acordo com a interpretação apresentada o cobre é originado a partir da corrosão por frestas deste metal na região da interface com o Al. Neste trabalho o cobre foi identificado por análises EDS (JORCIN *et al.*, 2008), o que não foi possível no presente estudo devido à presença de Cu em solução sólida na matriz da liga 7475.

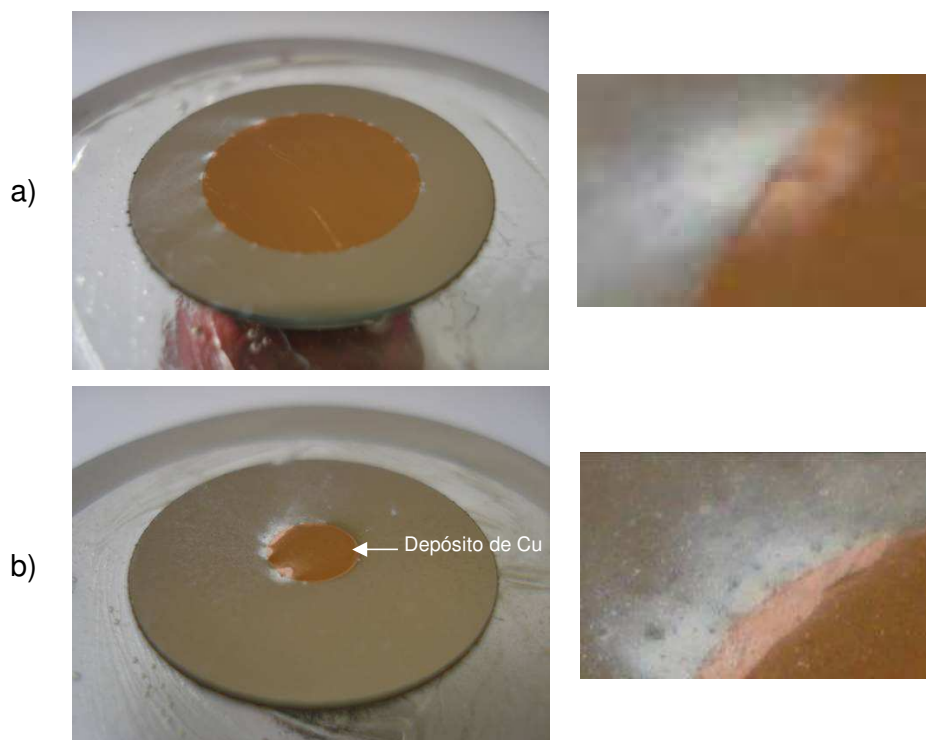


Figura 5.37: Fotografias dos eletrodos modelos “par grande” (a) e “par pequeno” (b) após 24 h de exposição ao meio naturalmente aerado de Na_2SO_4 10 mM. As Figuras da direita são detalhes da interface.

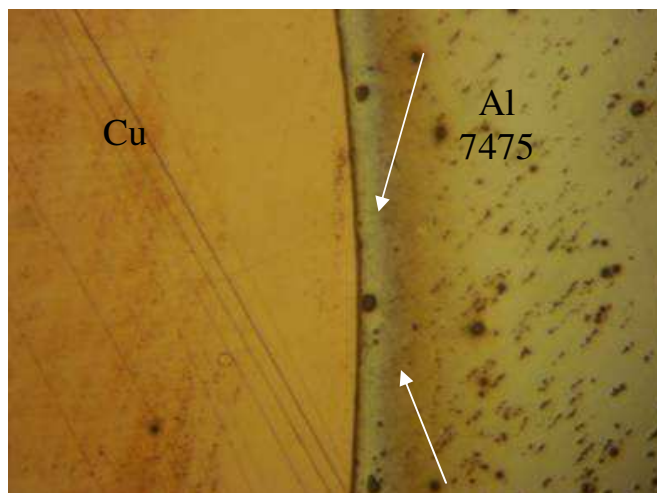


Figura 5.38: Fotografia obtida em microscópio óptico, junto à interface Al 7475-T761/Cu, do “par pequeno” evidenciando a formação de depósito com cor de cobre sobre a liga nas proximidades da interface (ver seta branca), após 24 h de exposição em solução naturalmente aerada 10 mM de Na_2SO_4 . Aumento de 200 X.

Como já discutido no item 5.2, a principal reação catódica que ocorre quando a liga Al 7475 é exposta ao meio de Na_2SO_4 neutro é a redução do oxigênio, o que leva ao aumento local do pH interfacial (geração de OH^-), e esta reação ocorre preferencialmente sobre os IMs ricos em cobre. Com o objetivo de evidenciar a ocorrência desta reação nos dois eletrodos modelos, foi adicionado azul de bromotimol à solução de Na_2SO_4 10 mM. Este indicador, em soluções levemente ácidas apresenta coloração amarelada (o pH do eletrólito teste se situa entre 6,6 e 6,7), já em pH neutro (7) a coloração muda para tonalidades esverdeadas. A Figura 5.39 apresenta fotografias obtidas após aproximadamente 30 segundos de contato entre os eletrodos modelos e a solução de Na_2SO_4 10 mM contendo azul de bromotimol. Nestas é possível verificar que, para os dois eletrodos, ocorreu mudança de coloração para um tom esverdeado na região central, ou seja, sobre o cobre, demonstrando que na mesma existiu uma elevação do pH. Isto evidencia uma atividade catódica mais intensa, confirmando que o cobre é o catodo no par galvânico formado. Resposta semelhante foi observada por Jorcin *et al.* (2008) para o eletrodo modelo Al puro/Cu. Entretanto, nas imagens apresentadas na Figura 5.39, é possível verificar que para o “par pequeno” a atividade catódica ficou uniformemente distribuída por toda a superfície do cobre, incluindo a interface entre os metais, por sua vez, no “par grande”, a atividade ficou mais concentrada na região da interface. O resultado obtido com o “par grande” evidencia que apenas a

região do cobre mais próxima à interface atua efetivamente no sentido de acelerar a corrosão galvânica da matriz da liga.

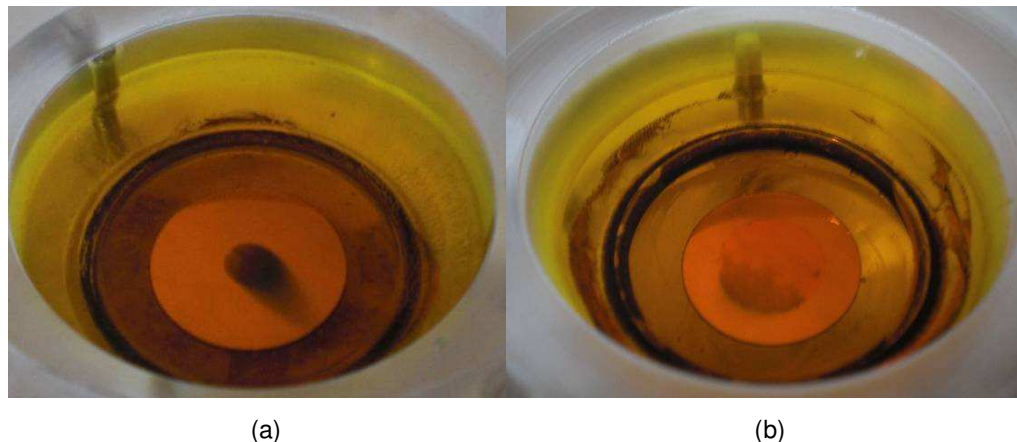
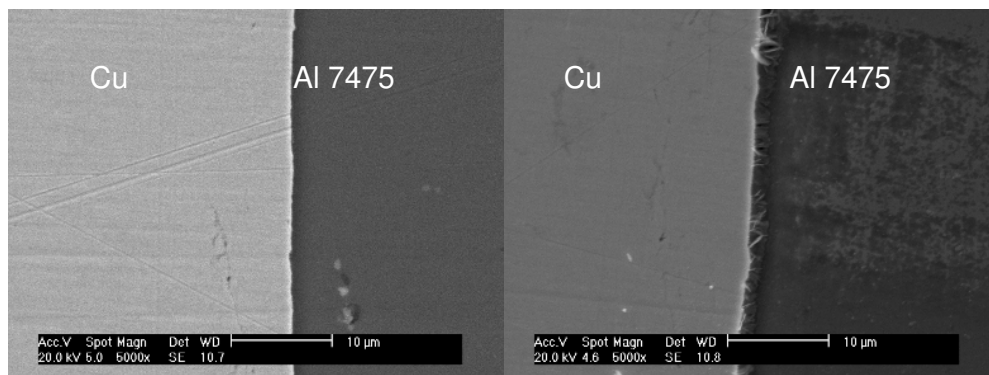


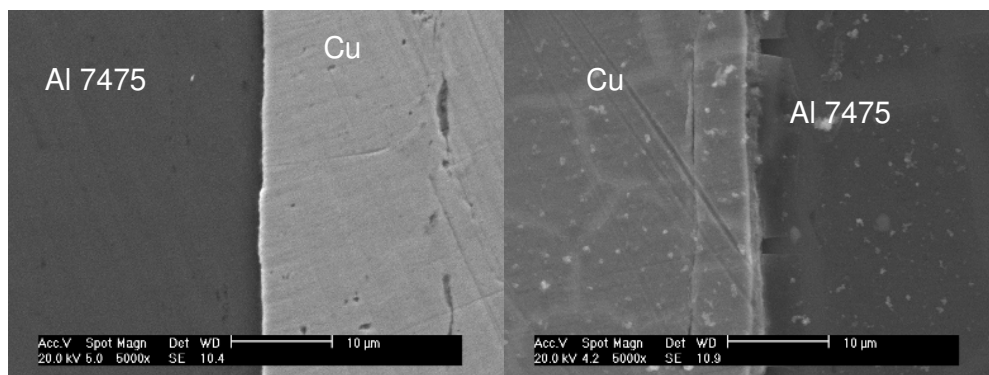
Figura 5.39: Fotografias dos eletrodos modelos “par pequeno” (a) e “par grande” (b) aproximadamente 30 segundos após contato com solução naturalmente aerada de Na_2SO_4 10 mM com indicador de azul de bromotimol.

5.8.2. Caracterização por MEV-EDS dos eletrodos modelos Al 7475-T761/Cu após exposição ao meio de sulfato de sódio.

Os eletrodos modelos foram caracterizados em MEV antes e após exposição por 24 h na solução naturalmente aerada de Na_2SO_4 10 mM. A análise geral da região de interface mostrou que o ataque foi heterogêneo e que algumas regiões foram mais atacadas do que outras. A Figura 5.40 apresenta as imagens de elétrons secundários das interfaces Al 7475/Cu do “par pequeno” (a) e do “par grande” (b) antes (esquerda) e após (direita) exposição ao eletrólito teste, em regiões que sofreram ataque. É possível verificar que houve ataque na interface Al 7475/Cu de ambos os eletrodos, com a formação de um degrau, onde o Al apresenta-se no nível mais baixo. Topograficamente, o nível mais baixo do Al 7475 na interface, sugere uma dissolução intensificada deste metal em relação ao cobre. A Figura 5.40(b) também evidencia a formação de um produto de corrosão do tipo “craquelado” sobre o cobre do “par grande”, da mesma forma que foi verificado na interface IM/matriz dos IMs corroídos para o Al 7475 imerso no mesmo meio (item 5.2), assim como a formação de produtos de corrosão do tipo agulha, conforme pode ser verificado na interface do “par pequeno” (Figura 5.40(a)).



(a)



(b)

Figura 5.40: Micrografias por elétrons secundários obtidas das interfaces dos eletrodos modelos Al 7475/Cu antes (esquerda) e após (direita) exposição por 24 h em meio naturalmente aerado de Na_2SO_4 10 mM para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b).

A Figura 5.41 apresenta micrografias obtidas na interface Al 7475/Cu para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b), estas regiões foram escolhidas por apresentarem ataque corrosivo particularmente intenso (nem todas as regiões de interface apresentaram corrosão tão intensa). Nas duas imagens fica evidenciada, além da corrosão da liga, uma forte corrosão dos eletrodos de cobre. Como demonstrado na Figura 5.29, ocorre um aumento importante do pH na região interfacial. Por sua vez, os valores dos potenciais de corrosão para o “par pequeno” e para o “par grande” são de, respectivamente, -0,75 V/ESS (-0,09 V/EPH) e -0,58 V/ESS (+0,060 V/EPH). De acordo com o diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Cu}-\text{SO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ (POURBAIX M., 1977, *apud* SCOTT D.A., 2002) nestes valores de potencial e em pHs básicos o cobre tende a se oxidar formando cuprita (Cu_2O) ou tenorita (CuO). Portanto é provável que o cobre tenha se oxidado nestas regiões devido ao elevado pH da solução, as tonalidades brancas mais intensas nas regiões

corroídas indicam a formação de espécies com elevados teores de oxigênio. Observa-se também a formação de uma fresta na interface entre os dois metais. De acordo com Jorcín *et al.* (2008), este tipo de corrosão pode acelerar o ataque eletroquímico do eletrodo de cobre.

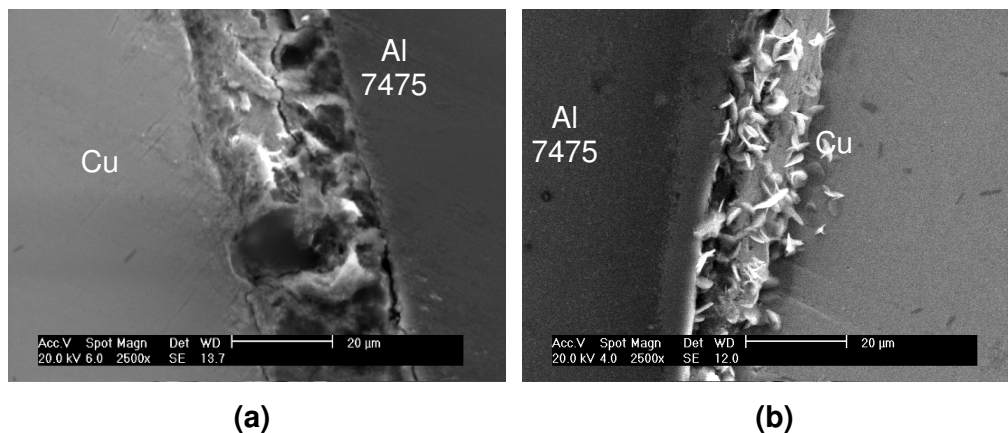


Figura 5.41: Imagem por elétrons secundários obtidas das interfaces dos eletrodos modelos Al 7475/Cu após 24 h de exposição em meio naturalmente aerada 10 mM de Na_2SO_4 para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b) evidenciado o ataque acelerado do cobre na região de interface.

Para os dois eletrodos modelos uma análise detalhada dos IMs da liga 7475 foi realizada após imersão durante 24 horas na solução de Na_2SO_4 10 mM. Assim como verificado macroscopicamente nas imagens apresentadas na Figura 5.37, também neste caso o ataque corrosivo não foi uniforme, ou seja, alguns IMs se apresentaram bastante corroídos enquanto outros aparentavam relativa imunidade. Entretanto, de uma maneira geral, uma maior quantidade de IMs foi ativada no “par grande” dos eletrodos modelos, e este processo era mais frequente nas proximidades da interface.

As Figuras 5.42 e 5.43 apresentam micrografias de IMs corroídos e não corroídos no “par pequeno” e no “par grande”, respectivamente. Estão representadas partículas encontradas próximas e longe da interface Al7475/Cu. Na Figura 5.42(c) está apresentada a imagem de um buraco encontrado na superfície da liga no “par pequeno”, indicando a dissolução completa de um IM. Este tipo de defeito não foi identificado nem na interface liga/resina deste eletrodo nem em qualquer região do “par grande”, e indica um intenso efeito galvânico entre o cobre e alguns IMs ativos. O aspecto dos IMs corroídos é semelhante àquele observado quando a liga foi

imersa sozinha no mesmo meio, com a diferença de que apenas pequenas quantidades de produtos de corrosão com aparência de lama seca foram identificadas sobre a matriz nas proximidades dos IMs. Como a formação destes produtos de corrosão parece estar associada ao aumento local do pH, é possível supor que, nos eletrodos modelos, a reação de redução do oxigênio sobre os IMs ocorre em menor intensidade pela presença do cobre na parte central do eletrodo.

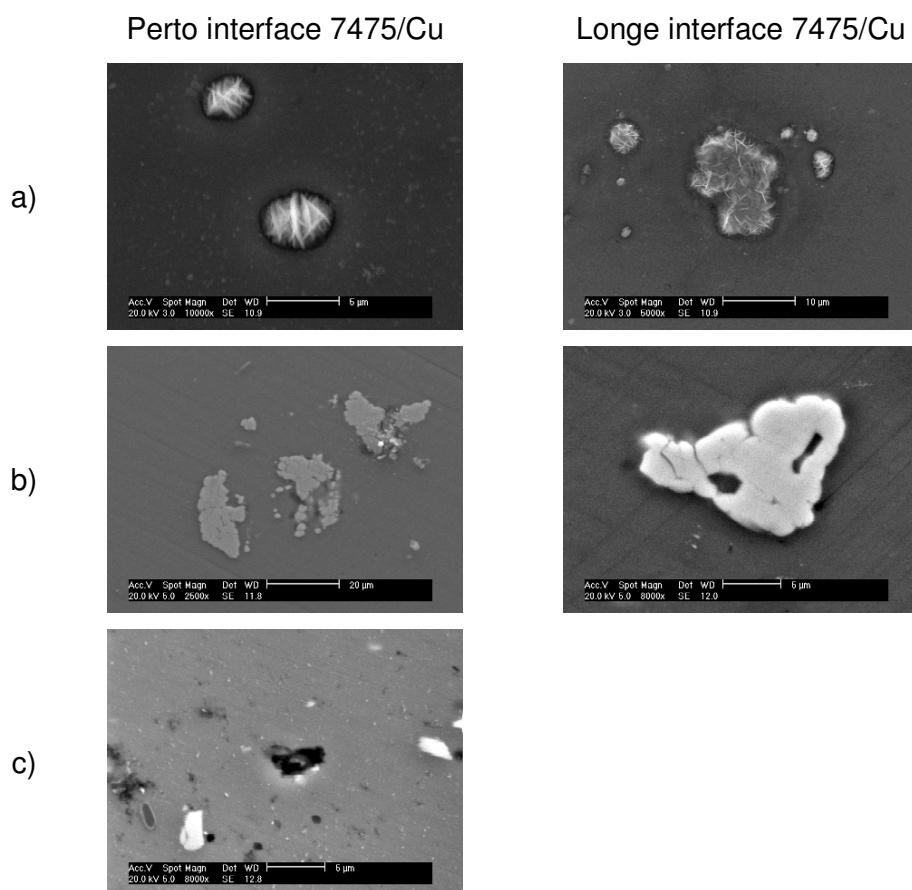


Figura 5.42: Micrografias por elétrons secundários obtidas dos IMs corroídos (a), não corroídos (b) e de buracos (c) do “par pequeno” em regiões da liga 7475 próximas à interface com o cobre (cerca de 500 μm) e longe da interface (cerca de 1000 μm da interface Al 7475/resina, ou seja, na periferia do eletrodo modelo). Observações realizadas após 24 horas de imersão em Na₂SO₄ 10 mM.

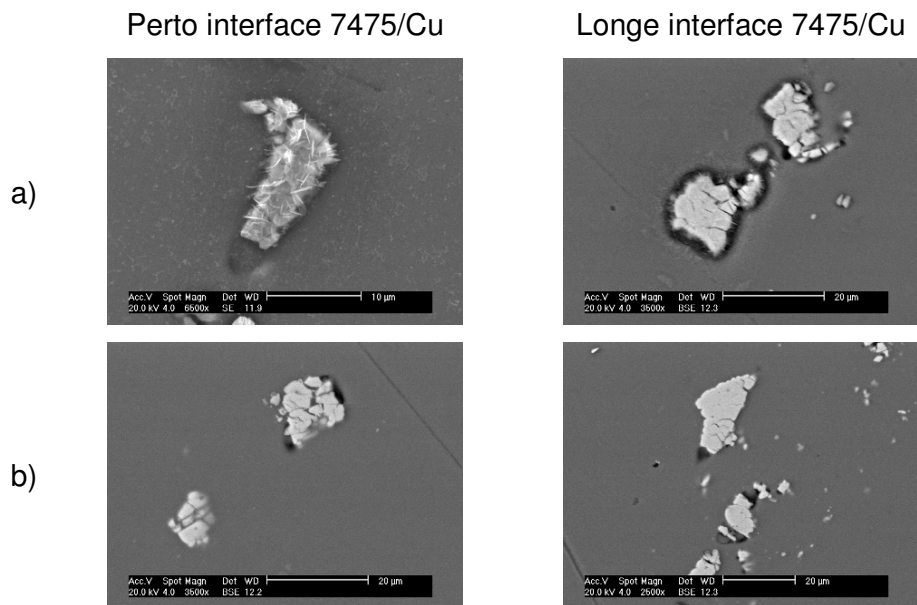
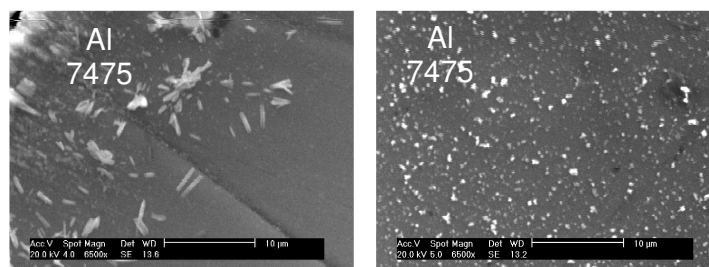
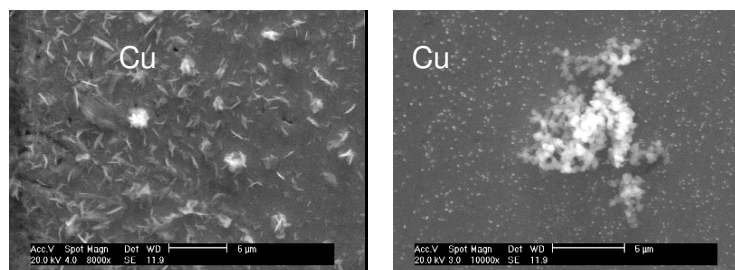


Figura 5.43: Micrografias por elétrons secundários obtidas dos IMs corroídos (a) e não corroídos (b) do “par grande” em regiões da liga 7475 próximas da interface com o cobre (cerca de 500 μm) e longe da interface (cerca de 1000 μm da interface Al 7475/resina, ou seja, na periferia do eletrodo modelo). Observações realizadas após 24 horas de imersão em Na_2SO_4 10 mM.

A Figura 5.44 apresenta micrografias dos produtos de corrosão mais frequentemente encontrados sobre a superfície dos eletrodos modelo imersos na solução de Na_2SO_4 10 mM. A ocorrência dos mesmos foi mais comum na região próxima à interface entre os dois metais, podendo a precipitação acontecer tanto sobre a superfície do cobre como da liga de Al. Análises por EDS realizadas sobre os produtos de corrosão em forma de agulha mostraram elevados teores de Zn, O e S, indicando a possibilidade dos mesmos serem algum tipo de sulfato de zinco. Produtos de corrosão ricos em Zn também foram encontrados nas proximidades dos IMs nos ensaios de imersão da liga em solução de Na_2SO_4 (vide análise dos resultados da Figura 5.12). Por sua vez, as nanopartículas esbranquiçadas mostraram elevados teores de Al e O e quantidades não desprezíveis de S, indicando que as mesmas devem ser algum tipo de óxido/hidróxido de Al, com a possível incorporação de sulfatos (estas análises foram feitas em regiões onde as mesmas se aglomeravam como na Figura 5.44(b)). O fato dos produtos de corrosão precipitarem preferencialmente na interface indica que a precipitação é favorecida pelo aumento do pH interfacial. Por outro lado, como este processo ocorre sobre os dois metais do eletrodo modelo, isto aponta para a difusão dos íons em solução.



(a)



(b)

Figura 5.44: Micrografias por elétrons secundários das interfaces Al 7475/Cu após 24 h de exposição em Na_2SO_4 10 mM para o “par pequeno” (a) e para o “par grande” (b) evidenciando a formação de produtos de corrosão nesta região.

5.8.3. Medidas de LEIS com os eletrodos modelos

Medidas de LEIS foram realizadas sobre os dois eletrodos modelos: “par pequeno” e “par grande”, em meio de Na_2SO_4 10 mM após 2 h de exposição. Foi variada a posição radial do bi-eletrodo de Ag com diâmetro de 160 μm . Nas Figuras a serem apresentadas a posição 0 (zero) está relacionada ao centro do eletrodo modelo, ou seja, exatamente no centro do cobre.

A Figura 5.45 apresenta os diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b) e interfacial local (c) realizadas com o “par pequeno” após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM, assim como a impedância ôhmica local calculada (d).

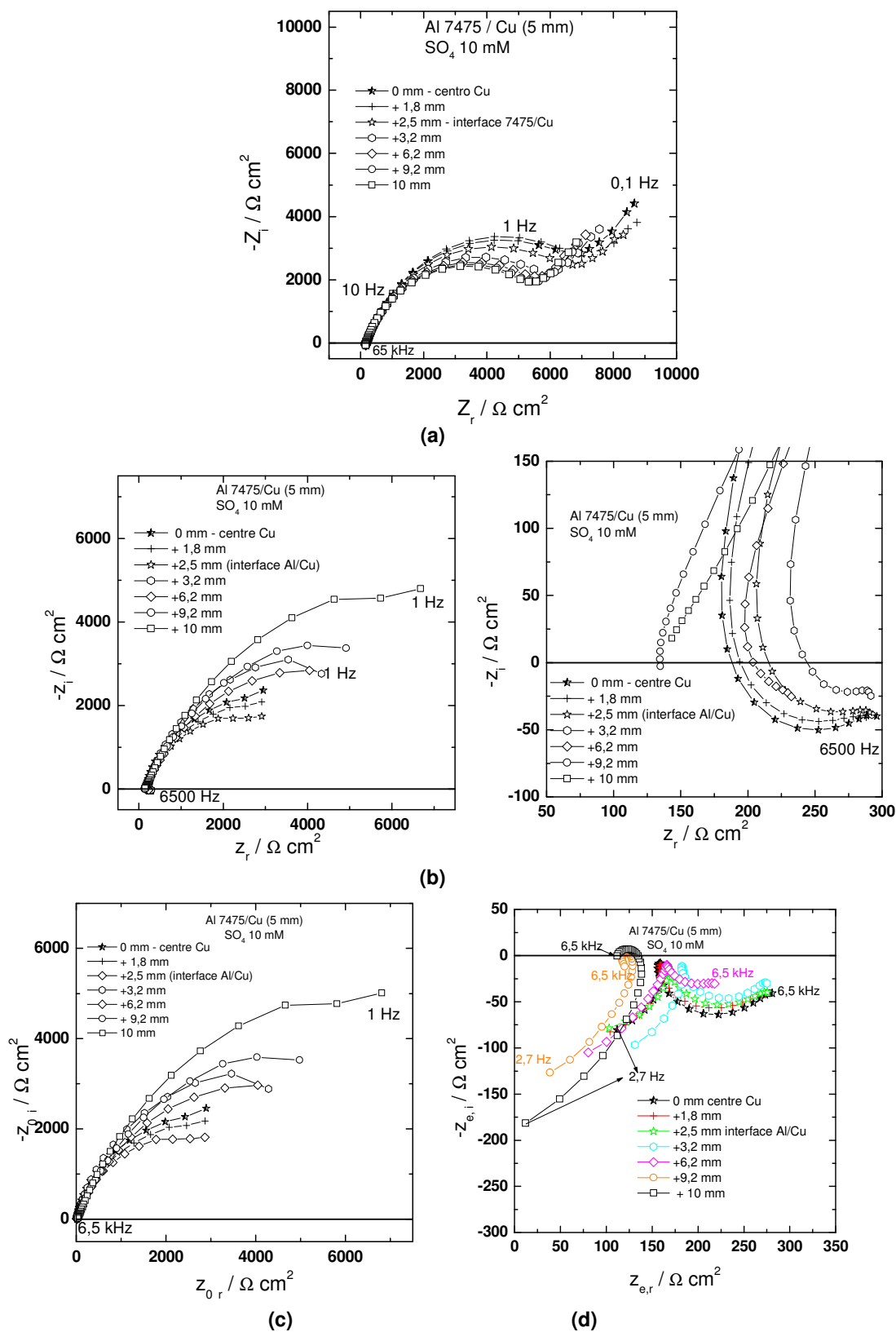


Figura 5.45: Diagramas de Nyquist das medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (z_0) (c) e ôhmica (z_e) (d) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par pequeno”) após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM no PCA a $-0,75$ V/ESS.

Os diagramas de impedância global (Figura 5.45(a)) mostram que o sistema evolui pouco durante todo o procedimento experimental. Além do mais, a comparação dos mesmos com as Figuras 5.33 e 5.36 indica que a impedância do Al domina a resposta eletroquímica do sistema. O elevado valor de impedância, comparável ao exibido pelo metal sozinho (Figura 5.33(a)), indica que o Al se encontra passivado.

Os diagramas de impedância local (Figura 5.45(b)) refletem a maior reatividade da interface entre os dois metais. Desta maneira, quando o bi-eletrodo foi deslocado do centro do eletrodo modelo (onde está o cobre) para a interface com a liga 7475 ocorreu um decréscimo no módulo da impedância. Por sua vez, quando o mesmo foi posicionado sobre a liga 7475 a impedância local aumentou da interface entre os dois metais para a periferia (interface com a resina). Qualitativamente, a resposta de impedância local exibida pela liga 7475 no eletrodo modelo é completamente diferente daquela apresentada quando a mesma foi ensaiada sozinha, onde a impedância local na interface com a resina foi menor que no centro do ET devido à maior acessibilidade do eletrólito nesta região (ver Figura 5.33(b)). Para o caso do eletrodo modelo, o aumento da impedância quando o bi-eletrodo foi deslocado para a interface com a resina pode estar relacionado à menor atividade galvânica nesta região, que se encontra mais afastada do catodo de cobre. Este tipo de comportamento indica que, diferentemente do que ocorreu quando foi investigado o comportamento de impedância local de cada um dos metais (Al 7475 e cobre), a distribuição de potencial induzida pela geometria do eletrodo não é a principal/única responsável pela distribuição de constante de tempo verificada para o eletrodo modelo quando o bi-eletrodo foi deslocado ao longo do raio. Havendo, provavelmente uma contribuição dos processos galvânicos.

Com relação aos valores absolutos da impedância local (Figura 5.45(b)), os mesmos estão em concordância com aqueles obtidos quando os eletrodos de cobre e de Al foram ensaiados sozinhos nesta mesma solução, ou seja, a impedância local do Al é superior à do cobre, e pode estar relacionado ao comportamento passivo deste metal.

A Figura 5.45(b) também apresenta uma ampliação da região AF da impedância local. Nestes diagramas verifica-se que quando o bi-eletrodo foi posicionado sobre o cobre o arco indutivo praticamente não variou com o deslocamento radial. Simulações da distribuição de potencial realizadas por Jorcin *et al.* (2008) para o par

galvânico Al/Cu (os dois metais puros) mostraram que a distribuição de potencial sobre o eletrodo de cobre é constante. Para este tipo de distribuição os diagramas de impedância ôhmica local são insensíveis ao deslocamento radial do bi-eletrodo, indicando que a componente radial da corrente local sobre o eletrodo é igual a zero (BLANC, *et al.*, 2010). Portanto, os resultados encontrados sobre o eletrodo de cobre estão de acordo com o previsto na literatura. Já quando o bi-eletrodo foi posicionado sobre a liga 7475 ocorreu uma distribuição da constante de tempo da região AF dos diagramas locais com o deslocamento radial deste. Isto mostra que ocorre uma distribuição do potencial do eletrodo com a posição radial, o que indica que a componente radial da corrente local é diferente de zero sobre a liga (BLANC *et al.*, 2010). Logo esta distribuição da constante de tempo deve-se apenas a efeitos da geometria do eletrodo.

Outro aspecto que deve ser destacado na região AF dos diagramas de impedância local (Figura 5.45(b)) é que, nas proximidades da interface entre os dois metais, os arcos indutivos são bem mais definidos do que aqueles exibidos pelos metais ensaiados isoladamente (Figuras 5.33(b) e 5.36(b)). De LIMA-NETO *et al.* (2008), investigando a corrosão em linha de solda de um aço inoxidável 316L, verificaram arcos indutivos muito bem definidos na região AF dos diagramas de impedância local, e que foram associados pelos autores à ocorrência de um efeito galvânico entre as regiões sensibilizadas e não sensibilizadas do aço.

Os diagramas de impedância interfacial local (Figura 5.45(c)) mostraram a mesma tendência dos diagramas de impedância local. Desta maneira, impedâncias menores foram observadas na região de interface entre os metais, refletindo a maior reatividade desta região.

A impedância ôhmica local (Figura 5.45(d)) mostra um comportamento indutivo quando o bi-eletrodo foi posicionada na região central do eletrodo modelo, e que se transforma em uma resposta capacitiva-indutiva com o deslocamento da mesma em direção à interface ET-resina. Este comportamento, embora ainda não completamente compreendido, está em concordância com o previsto por Huang e colaboradores para eletrodos bloqueados (HUANG *et al.* 2007a; 2007b) e para eletrodos com reações faradaicas (HUANG *et al.* 2007c), e demonstra que a impedância local ôhmica é dominada pela geometria do eletrodo (observar que a variação desta impedância foi contínua). Por outro lado, quando o bi-eletrodo foi

posicionado nas proximidades da interface liga/resina, ocorreu uma mudança no sinal desta impedância na região AF (passou de indutivo para capacitivo). Este comportamento nunca foi observado antes e pode indicar uma mudança de orientação (sentido do vetor) da componente radial da corrente local.

A Figura 5.46 apresenta os diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b) e interfacial local (c) realizadas com o eletrodo modelo “par grande” após 2 h de exposição em meio de Na_2SO_4 10 mM, assim como a impedância ôhmica local calculada (d).

Assim como verificado para o “par pequeno” os diagramas de impedância global para o eletrodo modelo “par grande” (Figura 5.46(a)) apresentaram pouca variação durante o experimento, indicando que o mesmo se encontra em estado estacionário. Por sua vez, o módulo da impedância para esta série de experimentos foi inferior ao apresentado pelo “par pequeno”. Este resultado está em concordância com as observações microestruturais dos eletrodos modelos, que mostraram um ataque mais intenso do material no “par grande” quando comparado ao “par pequeno”, o que comprova uma maior atividade eletroquímica para este sistema.

Os diagramas de impedância local (Figura 5.46(b)) também refletem a maior atividade eletroquímica na interface entre o cobre e a liga. Desta maneira, os menores valores de impedância para cada um dos metais do par foram observados quando o bi-eletródo foi posicionada nas proximidades desta região. Para a liga, a impedância local aumentou quando o bi-eletródo foi deslocado para a interface com a resina, indicando que o efeito galvânico é mais importante que a maior acessibilidade do eletrólito na periferia do eletrodo (NEWMAN, 1966a; 1966b), e reforçando a hipótese de que a dispersão de constante de tempo na impedância local quando o bi-eletródo foi deslocado radialmente não está associada apenas à distribuição não uniforme de potencial devido a efeitos geométricos.

Por sua vez, comparando os módulos da impedância local do “par grande” (Figura 5.46(b)) com aqueles determinados para o “par pequeno” (Figura 5.45(b)) verifica-se que a impedância local do cobre é similar nos dois eletrodos modelos, enquanto para a liga de Al 7475 ela foi menor quando o “par grande” foi utilizado, o que está de acordo com as avaliações microestruturais reportadas previamente neste item.

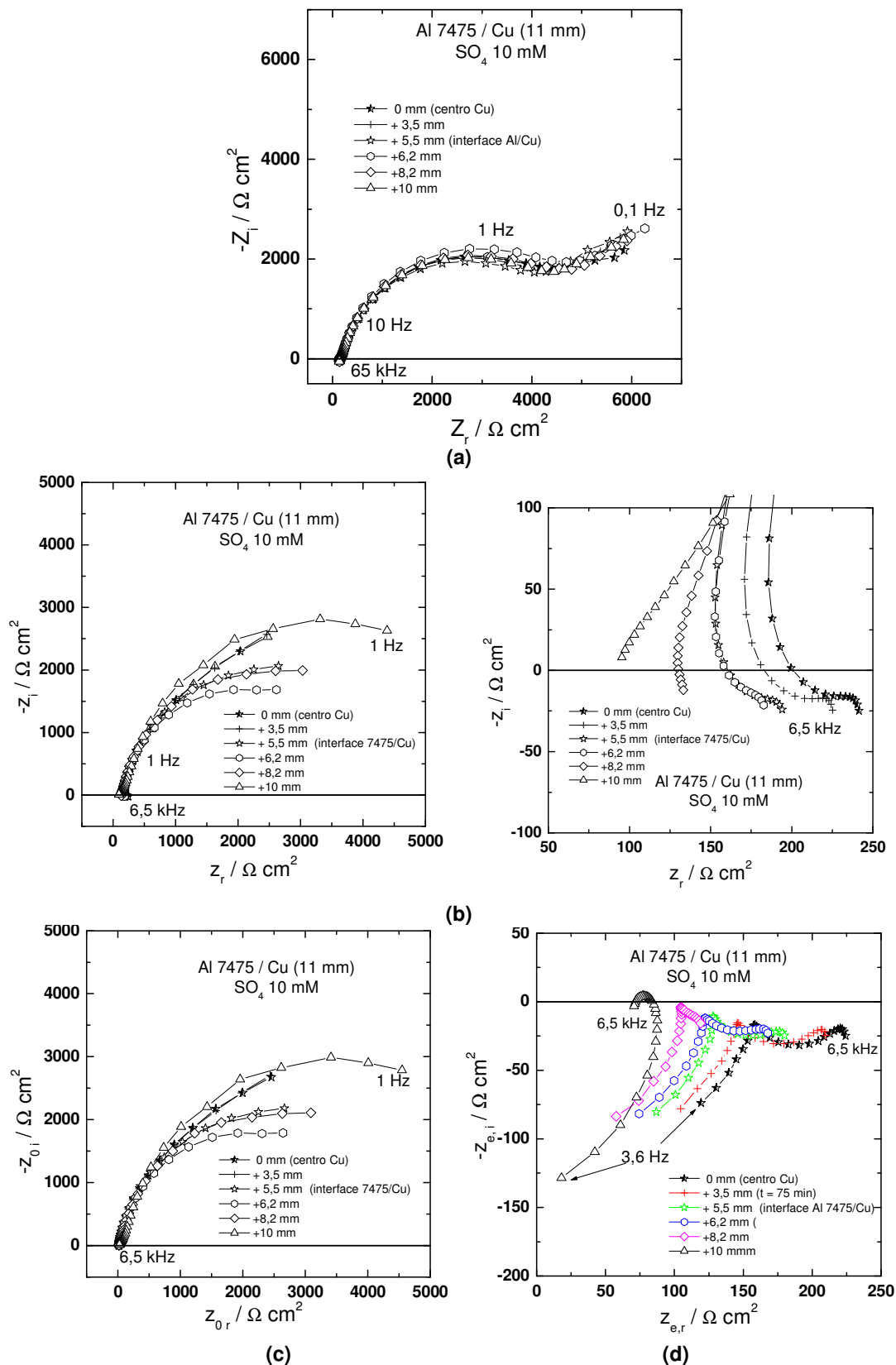


Figura 5.46: Diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a), local (b), interfacial local (z_0) (c) e ôhmica (z_e) (d) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par grande”) após 2 h de exposição em meio de Na₂SO₄ 10 mM no PCA a -0,58 V/ESS.

A ampliação da região AF da impedância local (Figura 5.46(b)) mostra uma dispersão da constante de tempo quando o bi-eletrodo foi deslocado radialmente. Esta dispersão ocorre devido à geometria do ET, e indica que sobre os dois metais do eletrodo modelo “par grande” existe uma componente radial da corrente local. Para o cobre este comportamento foi diferente daquele encontrado quando o “par pequeno” foi investigado, isto pode ser atribuído à mudança da área exposta do eletrodo de cobre.

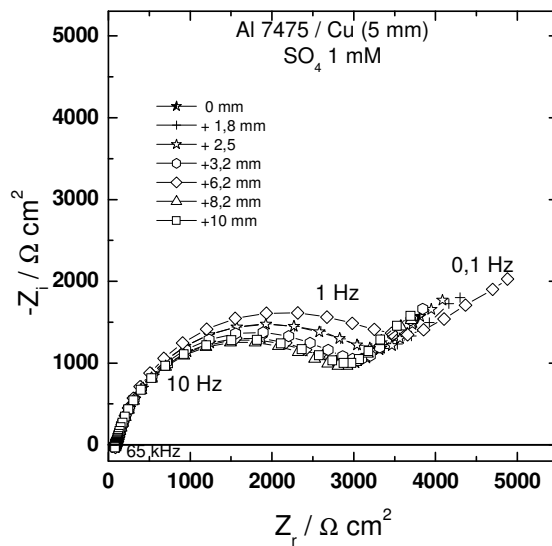
Assim como para o eletrodo modelo “par pequeno” o comportamento observado para a impedância interfacial local (Figura 5.46(c)) foi semelhante ao exibido nos ensaios de impedância local, e refletiram a maior atividade eletroquímica desenvolvida na região de interface entre os dois metais.

Os diagramas de impedância ôhmica local (Figura 5.46(d)) mostram um comportamento indutivo quando o bi-eletrodo foi posicionado na região central do eletrodo modelo, e que se transformou em uma resposta capacitiva-indutiva com o deslocamento da mesma para a interface ET-resina. Este comportamento é semelhante ao encontrado nos ensaios realizados com o “par pequeno” e sua origem já foi discutida. Entretanto, para esta série de experimentos, verifica-se que a mudança do sinal da impedância em AF (de indutiva para capacitiva) ocorreu apenas quando o bi-eletrodo foi posicionada na posição mais periférica do eletrodo-modelo. Como já foi frisado anteriormente, na literatura não existe registro de comportamento semelhante, e na análise da Figura 5.45(d) foi proposto que esta mudança poderia ter ocorrido devido à mudança de orientação do vetor da componente radial da corrente local. O fato de que para o “par grande” isto só foi observado para o posicionamento mais periférico do bi-eletrodo dá suporte a esta hipótese. Como o cobre possui maior área neste eletrodo modelo, isto pode fazer com que esta inversão de orientação ocorra apenas na região mais periférica, quando a influência do acoplamento galvânico sobre a corrente local se torna menos acentuada.

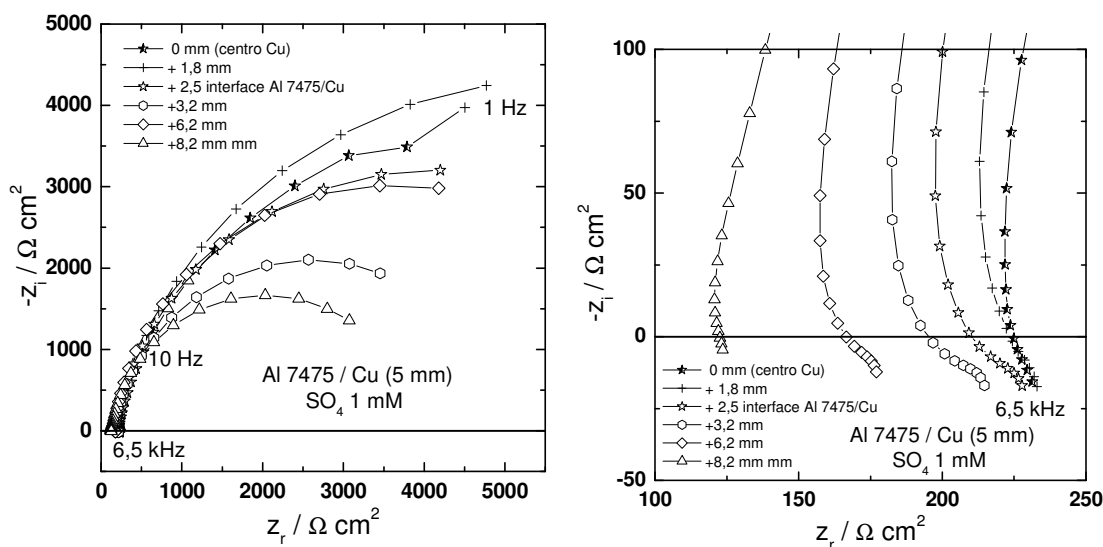
Para o eletrodo modelo “par pequeno”, foi realizada uma série de medidas em meio de Na_2SO_4 1 mM. Assim como para a solução mais concentrada, o procedimento foi realizado com o bi-eletródo com pontas de 160 μm , que foi deslocado radialmente a partir do centro do ET (posição 0 (zero) sobre o cobre). As medidas foram realizadas no PCA, porém somente após 12 h de exposição ao eletrólito, pois após 2 h o PCA ainda não estava estável (isto também ocorreu quando a liga 7475 foi ensaiada sozinha neste meio).

A Figura 5.47 apresenta os diagramas de Nyquist para as medidas de impedância global (a) e local (b) obtidas sobre o “par pequeno” em solução de Na_2SO_4 1 mM. Os primeiros mostram que a liga 7475 domina a resposta global do ET, o qual se encontra em estado estacionário (pequena evolução dos diagramas durante a série de experimentos). No que se refere aos diagramas de impedância local (Figura 5.47(b)), verificou-se um comportamento menos definido que na solução mais concentrada. Desta maneira ocorreram aumentos e diminuições nos módulos de impedância à medida que o bi-eletródo foi deslocado para a interface ET/resina. Isto pode indicar uma competição entre os efeitos galvânicos, que tendem a diminuir a impedância na interface entre os dois metais do eletrodo modelo, e a maior acessibilidade do eletrólito à região periférica do ET, que tende a diminuir a impedância nesta região. Para esta série de experimentos verificou-se que a impedância do cobre foi superior à da liga de Al, o que pode estar associado à menor agressividade da solução menos concentrada em relação ao cobre, como já discutido no item 5.4.

A região AF dos diagramas locais apresentada na Figura 5.47(b) apresentou um comportamento semelhante ao observado na solução mais concentrada. Assim quando o bi-eletródo estava posicionado sobre o cobre não houve variação da parte AF, indicando que a componente radial da corrente local sobre o cobre é igual a zero (BLANC *et al.*, 2010). Já quando o deslocamento radial foi realizado sobre a liga 7475 verifica-se uma distribuição da constante de tempo AF, mostrando que a componente radial da corrente local é diferente de zero. Como já discutido anteriormente, esta distribuição de constante de tempo deve-se à influência da geometria do ET sobre a distribuição de potencial local.



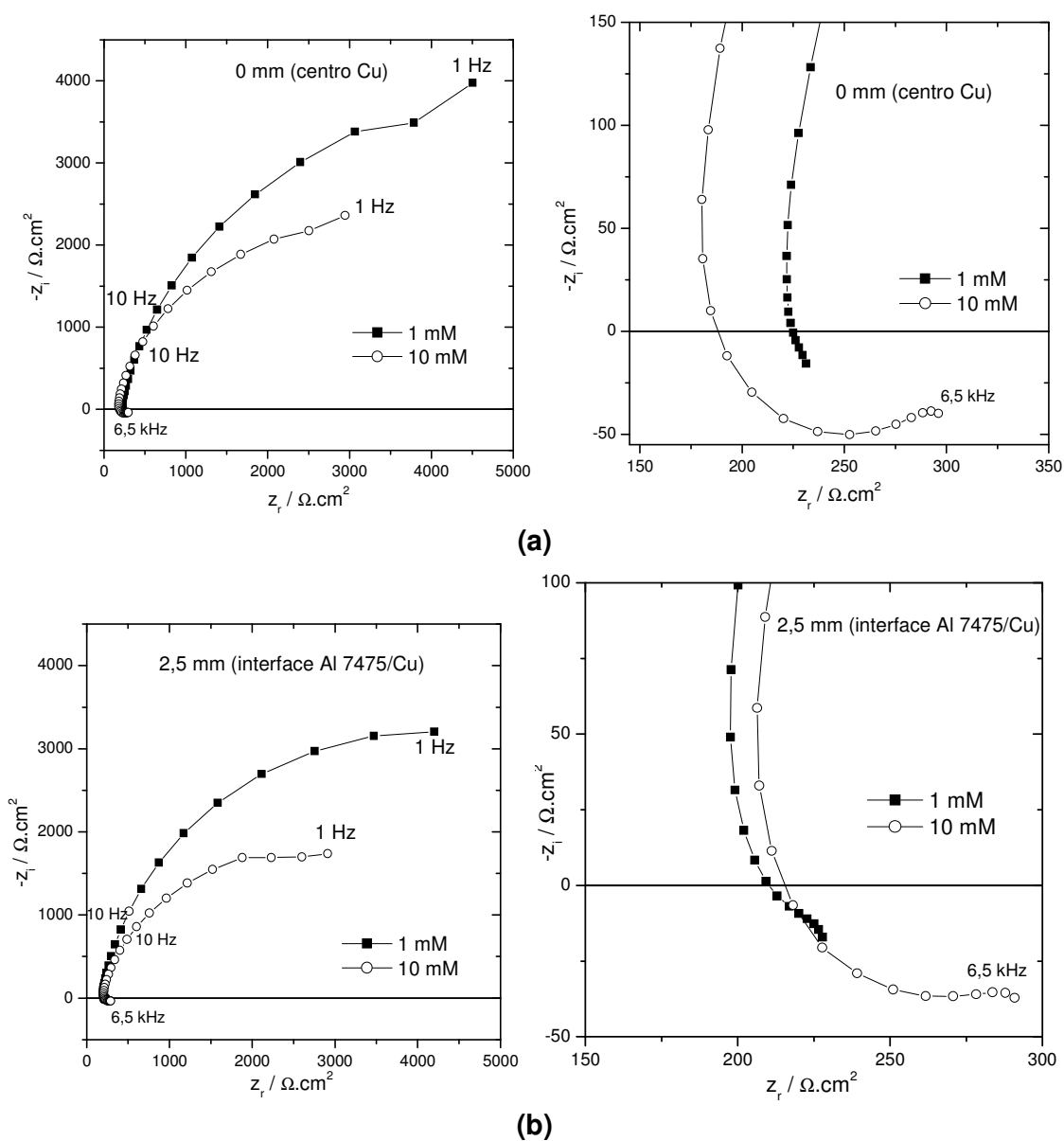
(a)



(b)

Figura 5.47: Diagramas de Nyquist das medidas de impedância global (a) e local (b) realizadas sobre o eletrodo modelo Al 7475/Cu (“par pequeno”) após 12 h de exposição em meio de Na₂SO₄ 1 mM no PCA a – 630 V/ESS.

A Figura 5.48 apresenta a comparação entre os resultados de impedância local para o eletrodo modelo “par pequeno” nas duas concentrações de sulfato 1 mM e 10 mM. São apresentados os diagramas quando o bi-eletrodo foi posicionado em 0 mm (posição central, sobre o cobre) (a); 2,5 mm (interface Al 7475/Cu) (b) e em 6,2 mm (sobre o Al 7475) (c). Nos três diagramas apresentados verifica-se que a impedância local foi superior nas medidas realizadas na solução menos concentrada, o que indica que nesta condição o eletrodo é menos reativo. Desta Figura, verifica-se que em AF a influência da resistência do eletrólito, com as medidas em 10 mM apresentando um caráter mais indutivo. O segundo aspecto a ser destacado é que o comportamento indutivo AF foi mais acentuado.



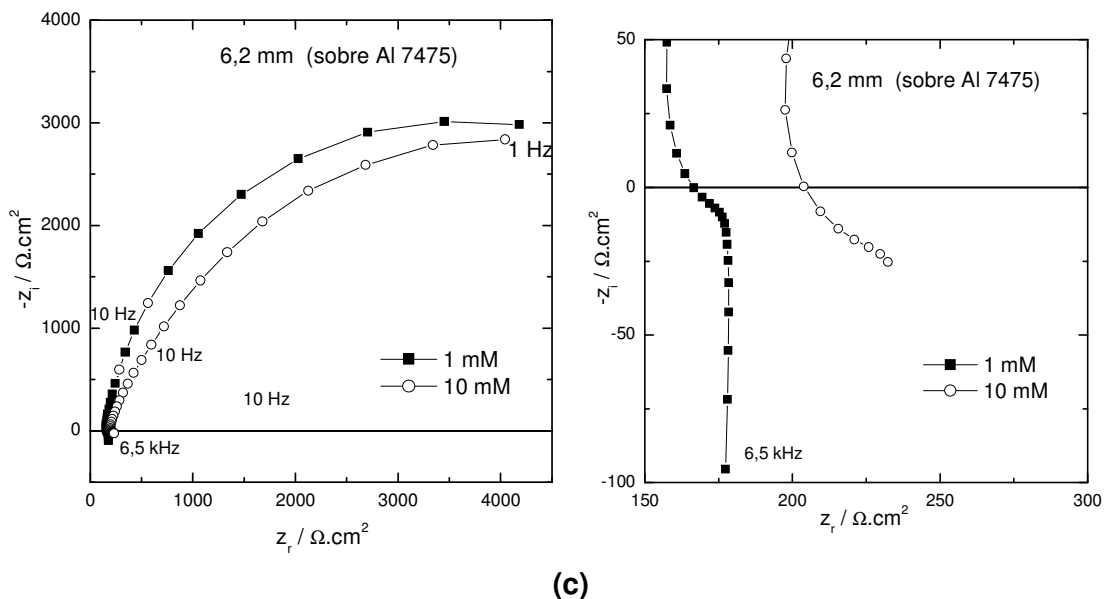


Figura 5.48: Comparação dos diagramas de Nyquist para a impedância local para o eletrodo modelo “par pequeno” nas duas concentrações de sulfato 1 mM e 10 mM nas medidas feitas com o posicionamento radial do bi-eletrodo em 0 mm (posição central, no cobre) (a); 2,5 mm (interface Al 7475/Cu) (b) e em 6,2 mm (sobre o Al 7475) (c).

5.8.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos neste item nos permitem concluir que:

- Mesmo considerando as dimensões relativamente grandes dos eletrodos de cobre nos dois eletrodos modelos, as observações micrográficas mostraram um ataque heterogêneo da liga de Al, o que demonstra a complexidade do sistema, muito embora a maior incidência de ataque da liga tenha sido verificada nas proximidades da interface com o cobre;
- Os resultados de impedância local foram sensíveis à atividade galvânica desenvolvida entre o cobre e a liga de Al 7475-T761. Assim, menores valores de impedância local foram observados quando o bi-eletrodo foi posicionado na interface entre os dois metais;
- A variação dos valores de impedância global e interfacial local em função do posicionamento do bi-eletrodo sobre o eletrodo modelo indicam que a distribuição de corrente constante de tempo observada não é apenas consequência da distribuição não uniforme de corrente induzida pela geometria do eletrodo, devendo também exibir uma contribuição não desprezível do efeito galvânico;

- A resposta de impedância local ôhmica com os dois eletrodos modelo (“par grande” e “par pequeno”) mostrou uma mudança de sinal quando o bi-eletrodo foi aproximado da interface entre o ET e a resina que pode indicar uma mudança de direção da componente radial (vetor) da corrente local.

5.9. Estudo da contribuição das componentes normal e axial da densidade de corrente local nas medidas de LEIS utilizando um tri-eletrodo

No item 4.2.4.7 do procedimento experimental já foi discutido que as medidas de LEIS realizadas com o bi-eletrodo, detectam apenas a componente normal da corrente que flui do ET. Neste mesmo item, já foi discutido que, a resolução da equação de Laplace no estado estacionário para um disco plano feita por Newman (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997) em termos de coordenadas cilíndricas (r, z), justifica a utilização do tri-eletrodo nas medidas de LEIS. Neste item será descrito o uso de um tri-eletrodo (Figura 4.9) para medir as impedâncias locais visando, justamente, obter a contribuição da componente radial da corrente local sobre os diagramas de LEIS. Devido ao seu ineditismo esta utilização será abordada sob dois aspectos:

- Teórico (simulação) - no qual, para um ET bloqueado, medidas de LEIS foram realizadas, o que, num primeiro momento permite uma comparação direta, com resultados (também simulados) de trabalhos já publicados (FRATEUR *et al.*, 2007; 2008; SANCHEZ *et al.*, 2010; HUANG, *et al.*, 2007c);
- Experimental - no qual, no meio de ferri/ferro (também foi utilizado nos resultados apresentados no item 5.6) medidas foram feitas sobre um ET de carbono vítreo de 3 mm de diâmetro.

5.9.1. Modelos e simulações

5.9.1.1. Descrição do modelo matemático

Um eletrodo bloqueado será utilizado como modelo para desenvolver a simulação, o uso de sistemas simples facilita estabelecer as condições de contorno e também a resolução das equações diferenciais. O potencial Φ na solução, nas vizinhanças de um eletrodo de disco embutido num isolante é governado pela equação de Laplace.

$$\nabla^2\Phi = 0 \text{ (Eq. 5.9)}$$

Utilizando coordenadas cilíndricas e considerando a condição de simetria cilíndrica, a distribuição de potencial pode ser expressa como:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} = 0 \text{ (Eq. 5.10)}$$

Onde y é a distância normal (axial) da superfície do eletrodo e r é a coordenada radial. Um eletrodo bloqueado pode ser descrito como um capacitor puro, e a condição de contorno para o fluxo na superfície do eletrodo pode ser escrita como:

$$C_0 \frac{\partial(V - \Phi_0)}{\partial t} = -\kappa \frac{\partial\Phi}{\partial y} \Big|_{y=0} \text{ (Eq. 5.11)}$$

Onde C_0 é a capacitância interfacial, κ é a condutividade do eletrólito, V é o potencial do eletrodo e Φ_0 é o potencial no limite imediatamente exterior da dupla camada elétrica. No isolante circundante, e longe da superfície do eletrodo, as condições de contorno são dadas por:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \text{ para } r > r_0 \text{ (Eq. 5.12)}$$

e por:

$$\Phi \rightarrow 0 \text{ quando } r^2 + y^2 \rightarrow \infty \text{ (Eq. 5.13)}$$

O segundo modelo descreve uma reação eletroquímica de um par redox na solução, que também leva em conta as distribuições de corrente e de potencial. Uma reação eletroquímica de uma etapa envolvendo a troca de um elétron ocorre na interface do disco.



A velocidade de reação (v) segue a relação de Butler-Volmer

$$v = k^0 \left(C_{red} \exp \left[\alpha \frac{F}{RT} (V - E^0) \right] - C_{ox} \exp \left[-(1 - \alpha) \frac{F}{RT} (V - E^0) \right] \right) \quad (\text{Eq. 5.15})$$

onde C_{red} e C_{ox} são as concentrações interfaciais das espécies eletroativas, k^0 é a constante de velocidade padrão, α o coeficiente de transferência, E^0 o potencial padrão. Assumindo que a célula eletroquímica não sofre efeitos de convecção durante o experimento, o transporte de massa das espécies eletroativas é governado pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Eq. 5.16})$$

onde o subscrito “ r ” pode ser atribuído às espécies oxidadas (ox) ou reduzidas (red), e D_i é o coeficiente de difusão da espécie i . Para as simulações da impedância eletroquímica, este problema foi dividido em duas contribuições: uma de estado estacionário e uma harmônica. Esta última foi obtida pela linearização da equação de Butler-Volmer, como já descrito na literatura (GABRIELLI *et al.*, 2006; MICHEL *et al.*, 2010). Assim, o sistema a ser resolvido consiste em cinco equações diferenciais acopladas (duas para cada uma das espécies do par redox descrevendo a contribuição do estado estacionário e do harmônico e uma para o potencial). A admitância faradaica foi obtida pela integração do fluxo ao longo da direção radial do eletrodo para cada frequência angular ($\omega = 2\pi f$).

Todas as simulações foram realizadas usando cálculos de elementos finitos utilizando o software Comsol Multiphysics.

5.9.1.2 Contribuições normal e radial para a densidade de corrente local nas diferentes modalidades da LEIS

A impedância local é dividida em três contribuições: local, interfacial local e ôhmica. Apenas lembrando, a equação 4.1, obtida a partir da lei de Ohm, permite a obtenção da densidade de corrente local i_{loc} , utilizada para o cálculo das diferentes modalidades das impedâncias locais.

$$i_{loc}(\omega) = \frac{\Delta V_{bi-eletrodo}(\omega)\kappa}{d} \quad (4.1)$$

No entanto, conforme ilustrado na Figura 4.9, que mostra a contribuição radial e axial da densidade de corrente local em um eletrodo de disco plano isolado, na realidade, a densidade de corrente local é a soma das contribuições normal e radial da corrente local.

Sendo que nos resultados apresentados até o momento neste trabalho, e também nos publicados na literatura (BLANC *et al.*, 2010, FRATEUR *et al.*, 2007; GALÍCIA *et al.*, 2009, HUANG *et al.*, 2007a, 2007b; LILLARD, MORAN, ISAACS, 1992.; ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997), apenas a componente axial tem sido considerada devido à geometria dos bi-eletrodos empregados para a medida indireta da corrente local. Deste modo, $i_{loc}(\omega)$ pode ser dividida em uma componente normal $i_{loc}^{\eta}(\omega)$ e outra radial $i_{loc}^r(\omega)$:

$$i_{loc}^{\eta}(\omega) = \frac{\Delta V_{bi-eletrodo}^{\eta}(\omega)\kappa}{d_{\eta}} \quad (\text{Eq. 5.17})$$

$$i_{loc}^r(\omega) = \frac{\Delta V_{bi-eletrodo}^r(\omega)\kappa}{d_r} \quad (\text{Eq. 5.18})$$

Deste modo, as duas impedâncias locais $z^n(\omega)$ e $z^r(\omega)$, também envolvem o potencial medido com relação ao eletrodo de referência localizado longe da superfície do ET.

$$z^n(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_{ref}}{i_{loc}^n(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}^n(\omega)} \frac{d_\eta}{\kappa} \quad (\text{Eq. 5.19})$$

$$z^r(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_{ref}}{i_{loc}^r(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}^r(\omega)} \frac{d_r}{\kappa} \quad (\text{Eq. 5.20})$$

Onde $\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_{ref}$ representa a diferença de potencial *ac* entre a superfície do ET e o eletrodo de referência no *bulk* da solução.

De modo semelhante, as duas impedâncias interfaciais locais, $z_0^n(\omega)$ e $z_0^r(\omega)$, que envolvem a diferença de potencial entre o ET e um eletrodo de referência posicionado no limite mais externo da dupla camada difusa, podem ser escritas como:

$$z_0^n(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{i_{loc}^n(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}^n(\omega)} \frac{d_\eta}{\kappa} \quad (\text{Eq. 5.21})$$

$$z_0^r(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{i_{loc}^r(\omega)} = \frac{\tilde{V}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{\Delta V_{bi-eletrodo}^r(\omega)} \frac{d_r}{\kappa} \quad (\text{Eq. 5.22})$$

Assim, a impedância ôhmica local, $z_e^n(\omega)$ and $z_e^r(\omega)$, pode ser deduzida calculando a diferença entre a impedância local e a impedância interfacial local, tanto em termos da contribuição normal como radial.

$$z_e^n(\omega) = z^n(\omega) - z_0^n(\omega) \quad (\text{Eq. 5.23})$$

$$z_e^r(\omega) = z^r(\omega) - z_0^r(\omega) \quad (\text{Eq. 5.24})$$

5.9.2. Resultados de simulação considerando um ET bloqueado

A seguir, apresenta-se a simulação considerando-se um eletrodo bloqueado. Considerou-se um ET de disco com 0,25 cm de raio, embutido em um isolante infinito, e que se comporta como capacitor puro ($C_0 = 10 \mu\text{F}$). A condutividade do eletrólito foi considerada como sendo igual a 0,01 S/cm.

A Figura 5.49(a) mostra os resultados da impedância calculados em termos normais e radiais sobre a superfície do ET (numa distância $y = 100 \mu\text{m}$) próximo ao centro do disco ($r = 100 \mu\text{m}$). O limite em AF do espectro foi de cerca de 0,5 Ω para a impedância local normal, valor que foi muito inferior ao obtido para a impedância local radial, que foi cerca de 320 Ω . Similarmente, para o caso da impedância interfacial local (Figura 5.49(b)), o limite em AF da impedância foi de cerca 12 m Ω para a contribuição normal, e de 8 Ω para a contribuição radial. Deve-se mencionar que, em ambos os casos, a razão entre os dois tipos de impedância no limite AF foi a mesma.

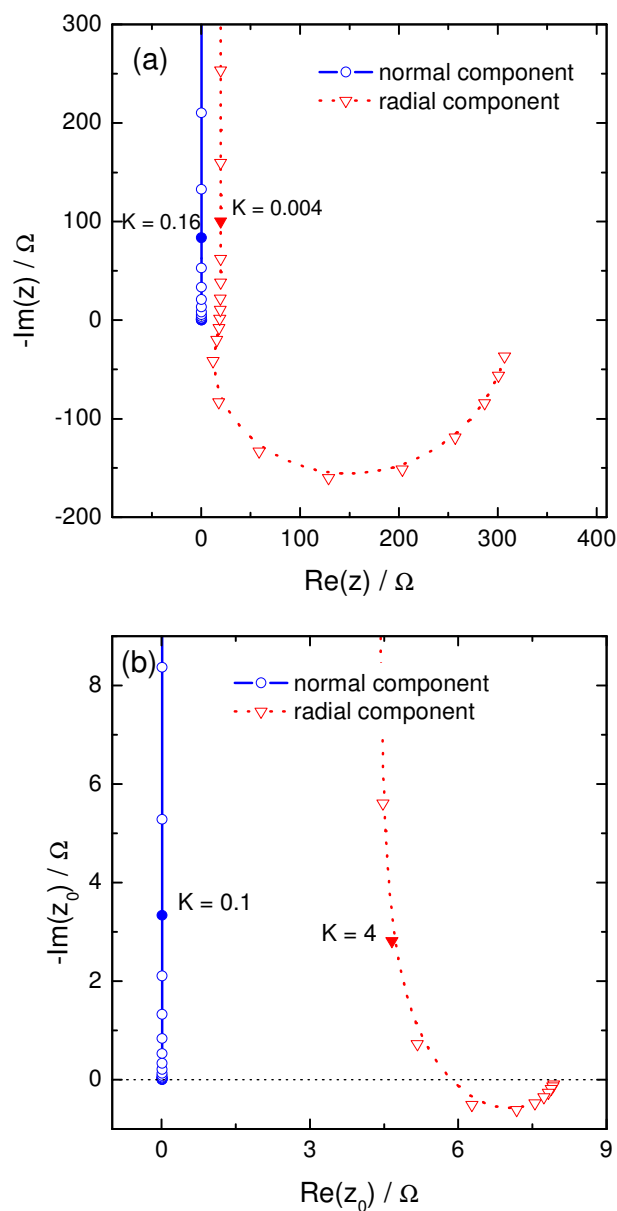


Figura 5.49: Diagramas simulados mostrando a contribuição normal e radial da impedância local (a) e interfacial local (b) para um eletrodo bloqueado (comportamento puramente capacitivo). O ET é um disco plano isolado e a sonda foi posicionada no centro do ET.

A Figura 5.50(a) compara a impedância local calculada considerando as contribuições normal e radial da densidade de corrente local, com aquela calculada considerando apenas a contribuição normal (assim como é feito nas medidas com os bi-eletrodos). Verifica-se que os diagramas são muito similares tanto no formato como nos valores de impedância. O erro cometido ao considerarmos apenas a contribuição normal é de cerca de 0,2% em AF e é cerca de 1,5% em médias frequências. A Figura 5.50(b) apresenta a mesma comparação para a impedância

ôhmica local, onde também se verifica que os desvios são muito pequenos entre os diagramas calculados considerando apenas a contribuição normal e as contribuições normal e axial da corrente local. Como já observado por Huang e colaboradores (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c) os dois diagramas são compostos por apenas um arco indutivo, que aparece na região AF com a mesma constante de tempo observada para a impedância local. Portanto, na região central do ET de disco, o uso apenas da componente normal da densidade de corrente local para a determinação da impedância local resulta em erros mínimos, e que estão dentro da faixa de erros experimentais.

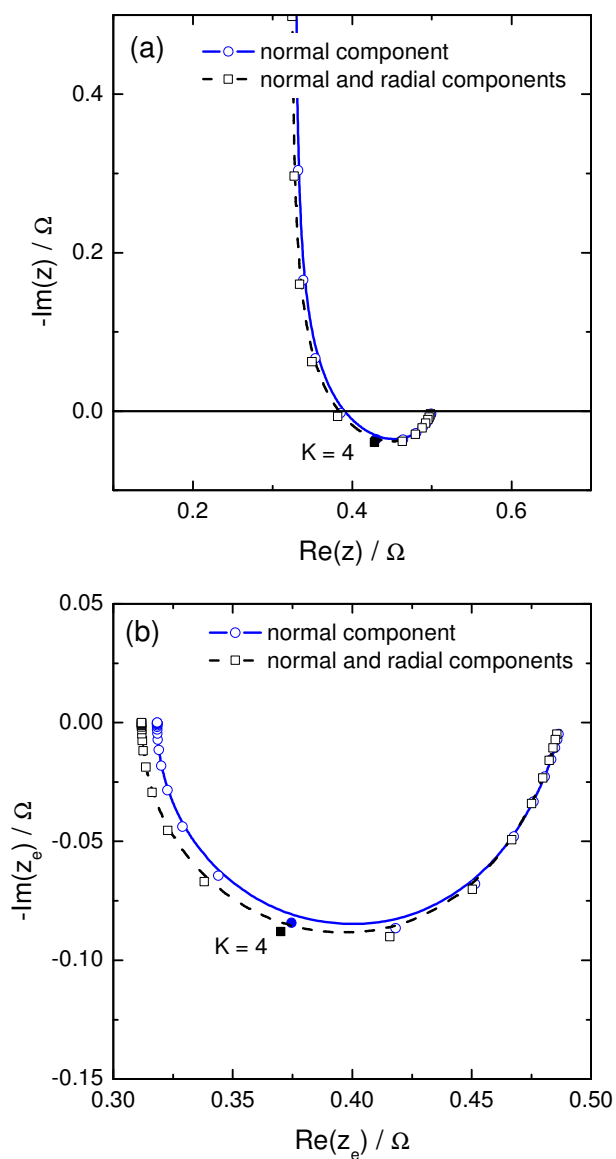


Figura 5.50: Diagramas simulados para a impedância local (a) e ôhmica local (b) considerando apenas a componente normal e as componentes normal e radial da densidade de corrente local. Eletrodo bloqueado. Posicionamento da sonda no centro do ET.

A Figura 5.51(a) mostra as impedâncias locais calculadas considerando apenas a contribuição normal ou radial da densidade de corrente local para uma posição próxima à borda do ET de disco (considerou-se $r = 0,24$ cm). Neste caso verifica-se que as duas impedâncias locais são da mesma ordem de magnitude. Como resultado, a impedância local nas proximidades da borda do eletrodo é menor do que aquela calculada considerando apenas uma das contribuições. Por exemplo, considerando apenas a densidade de corrente local normal o erro na determinação da impedância local será superior a 50% em toda a faixa de frequência. Este comportamento é atribuído à geometria do eletrodo que possui uma maior acessibilidade para o eletrólito na borda.

A Figura 5.51(b) mostra a mesma tendência para a impedância interfacial local. No entanto, a diferença entre as impedâncias interfacial local normal e radial é maior porque próximo da superfície da superfície do ET, a curvatura das linhas é menos importante.

A Figura 5.52(a) mostra a impedância ôhmica local calculada nas proximidades da borda do eletrodo, na mesma localização da Figura 5.51. A impedância ôhmica local calculada considerando somente a componente normal da densidade de corrente local exibe característica principalmente capacitiva, com uma pequena contribuição indutiva em AF. Contrariamente, a impedância calculada considerando apenas a contribuição radial da corrente, apresenta uma contribuição puramente indutiva, e que aparece em uma região de frequências mais elevadas. Deste modo, a impedância ôhmica local é caracterizada por duas constantes de tempo, como mostrado na Figura 5.52(b).

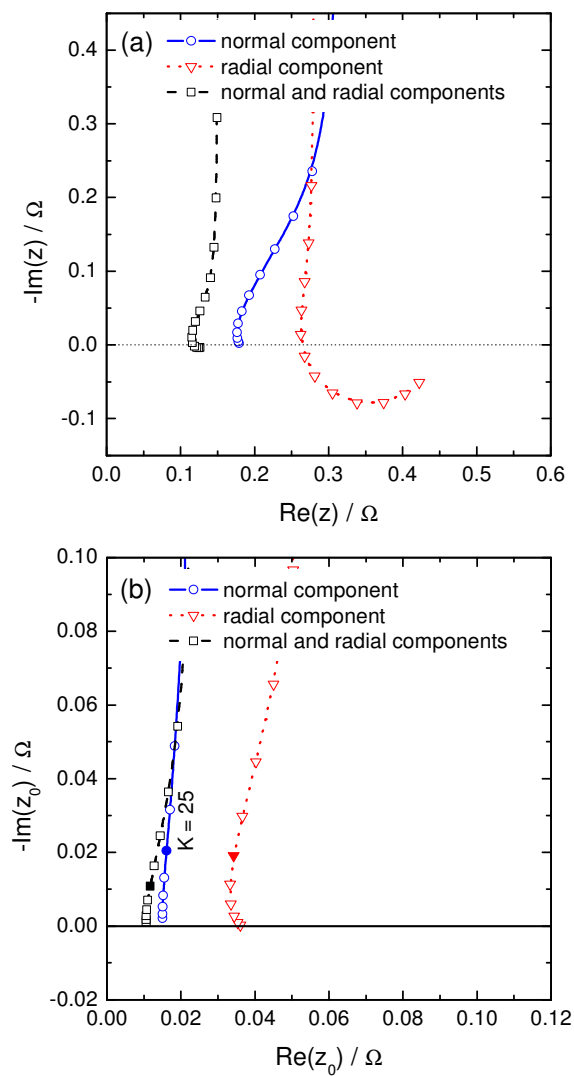


Figura 5.51: Diagramas simulados para a impedância local (a) e interfacial-local (b) considerando a contribuição das densidades de corrente local: radial, normal e radial + normal nas proximidades da borda de um eletrodo bloqueado ($r = 0,24$ cm).

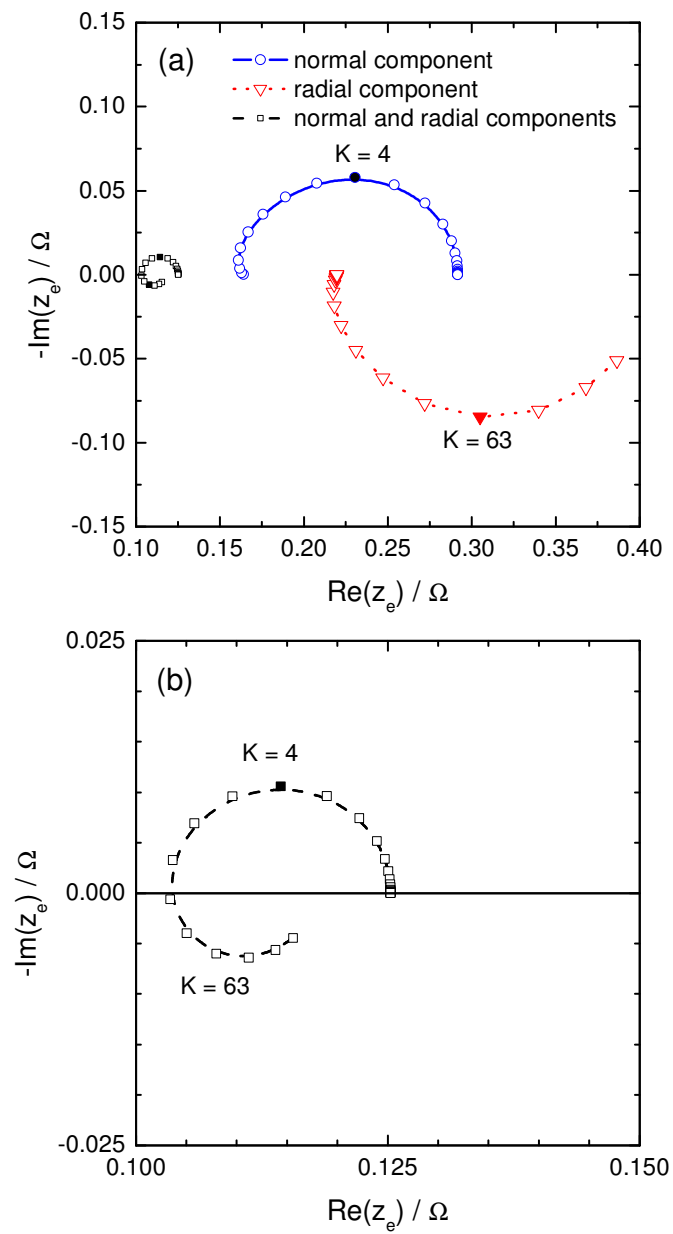


Figura 5.52: Diagramas simulados para a impedância ôhmica local (a) considerando a contribuição das densidades de corrente local: radial, normal e radial + normal nas proximidades da borda de um eletrodo bloqueado ($r = 0,24$ cm). Em (b) detalhe da impedância calculada com ambas as contribuições.

Simulações também foram realizadas para um sistema modelo ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) para investigar as contribuições das densidades de corrente local normal e radial nos diagramas de LEIS para os processos de transferência de cargas e de difusão. A concentração do par redox considerada foi de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio, o raio do eletrodo de trabalho considerado foi de 0,25 cm. A Figura 5.53 mostra as simulações da impedância local normal (a) e local radial (b) perto do centro e perto da borda de um eletrodo. Os diagramas mostram que quando a medida é realizada sobre o centro do eletrodo, a componente normal da densidade de corrente (portanto a impedância local normal) apresenta o comportamento capacitivo AF seguido do controle de difusão BF, simulando de maneira adequada os resultados esperados para este sistema. Para esta mesma localização, a impedância local radial apresenta valores muito grandes, indicando uma pequena densidade de corrente local radial, e, portanto, uma contribuição desprezível da impedância local radial para a impedância local total. Entretanto, nas proximidades da borda do eletrodo, a densidade de corrente local radial aumenta, e não pode mais ser desprezada. A Figura mostra que, próximo da borda as duas componentes da impedância local (radial e normal) são da mesma ordem de magnitude.

A Figura 5.54 apresenta as simulações das componentes normal e radial da impedância ôhmica local. A impedância ôhmica local normal (Figura 5.54(a)) apresenta um comportamento puramente indutivo no centro do eletrodo, que muda para uma resposta capacitiva na periferia. Duas constantes de tempo podem ser observadas: a constante de tempo AF deve ser atribuída à relaxação do processo de transferência de cargas em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica, enquanto o arco BF está relacionado ao processo de difusão. A impedância ôhmica local radial também foi determinada (Figura 5.54(b)). Perto da borda do eletrodo esta impedância é da mesma ordem de magnitude da componente radial, enquanto no centro do eletrodo o valor é muito elevado (corrente da componente é muito baixa), indicando uma contribuição desprezível para a impedância ôhmica local total.

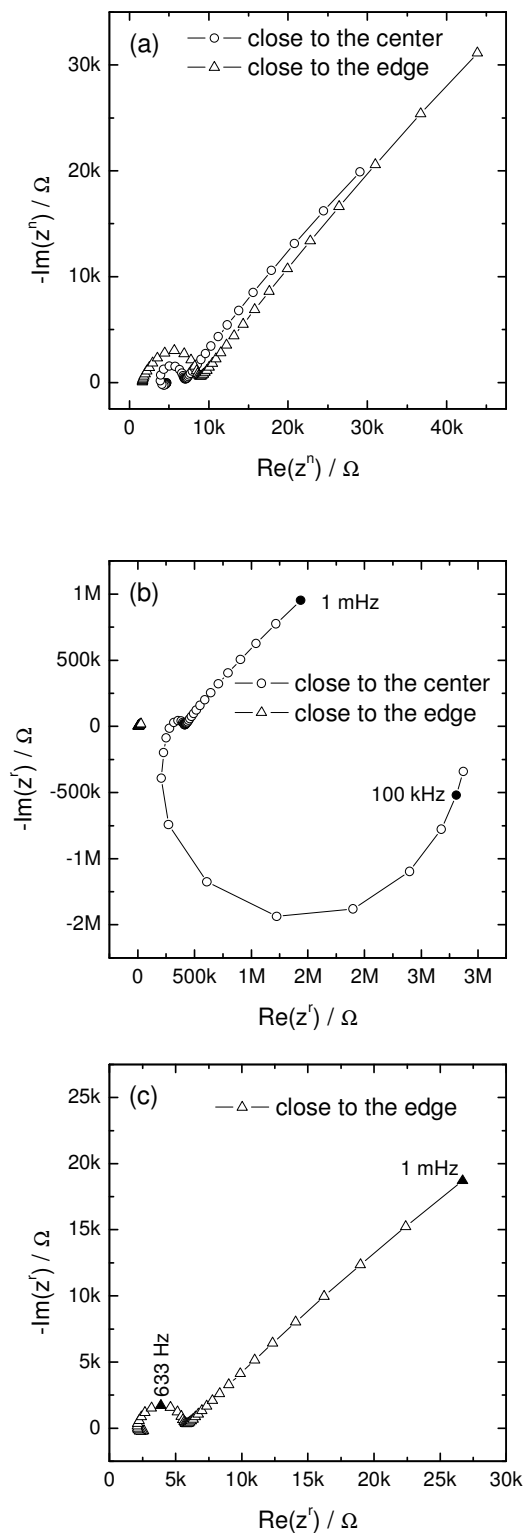


Figura 5.53: Simulações das respostas de impedância local normal (a) e local radial (b) próximo ao centro a próximo à borda de um eletrodo de Pt de raio 0,25 cm. Em (c), detalhe da medida radial, próximo à borda. Sistema modelo $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$. Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio.

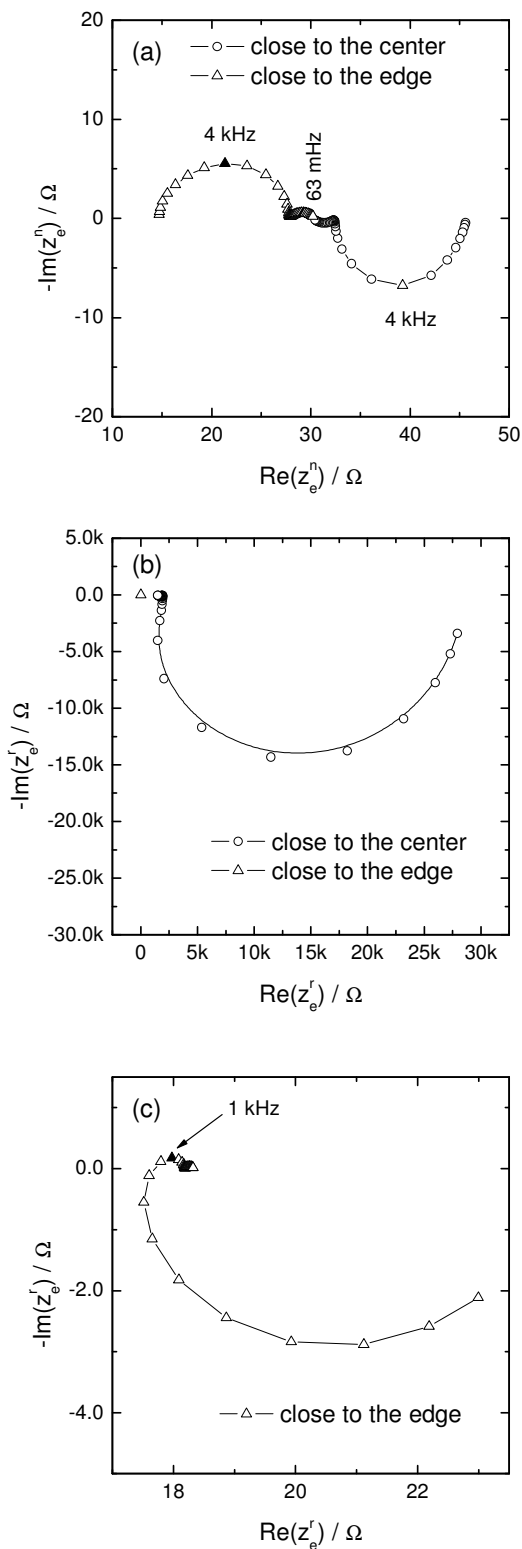


Figura 5.54: Simulações das respostas de impedância ôhmica local normal (a) e ôhmica local radial (b) próximo ao centro a próximo à borda de um eletrodo de Pt de raio 0,25 cm. Em (c), detalhe da impedância ôhmica (componente radial) próximo a borda Sistema modelo $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$. Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio.

5.9.3. Resultados experimentais para o sistema ferri/ferrocianeto de potássio 0,01 mol.L⁻¹ em KCl 0,5 mol.L⁻¹ usando o tri-eletrodo

Como referência, a Figura 5.55 mostra um diagrama de Nyquist obtido por EIS para o sistema em estudo. Assim como já foi comentado anteriormente (item 5.6.1) observou-se o controle por difusão das espécies eletroativas na região BF do diagrama, enquanto a contribuição da constante de tempo associada à resistência de transferência de cargas em paralelo com o carregamento da dupla camada elétrica (arco AF) é muito discreta, provavelmente devido ao lixamento (# 2400 e P4000) da superfície do ET, que torna este processo muito rápido.

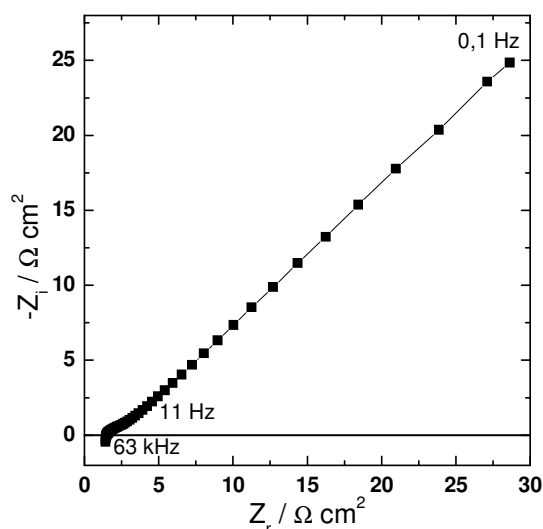


Figura 5.55: Diagrama de Nyquist obtido por EIS em eletrodo de grafite vítreo em meio de $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M. ET com diâmetro de 3 mm. OCP = + 260 mV/Ag/AgCl

A Figura 5.56(a) apresenta diagramas de impedância local normal obtidos deslocando o tri-eletrodo radialmente do centro para a periferia, e mantendo fixa a distância entre o tri-eletrodo e a superfície do ET em 150 μm . Os diagramas são semelhantes aos globais (Figura 5.55) e estão em concordância com as simulações apresentadas na Figura 5.53(a). Observa-se a contribuição da impedância ôhmica local na região AF (arco indutivo), e um aumento da impedância com o deslocamento do tri-eletrodo para a periferia do ET, o que é diferente dos resultados obtidos com o bi-eletrodo. Porém este aspecto será comentado posteriormente.

Já a Figura 5.56(b) mostra os diagramas de impedância local radial. Estes se assemelham aos apresentados na Figura 5.55 e com as simulações da Figura 5.53(b), mostrando também a contribuição da impedância ôhmica local em AF. Para esta componente da impedância local, as impedâncias foram bem superiores no centro do eletrodo quando comparada à periferia, mostrando uma menor contribuição da componente radial da corrente local nesta primeira região. Nesta Figura é possível também verificar um comportamento do tipo espelho quando do posicionamento do tri-eletrodo em posições equivalentes de um lado e do outro do centro do ET. Isto ocorreu porque, no deslocamento radial do tri-eletrodo, ao passar pelo centro do mesmo não foi mudada a conexão para a medida da componente radial da corrente local, desta maneira, houve uma inversão de sinal causando o comportamento observado.

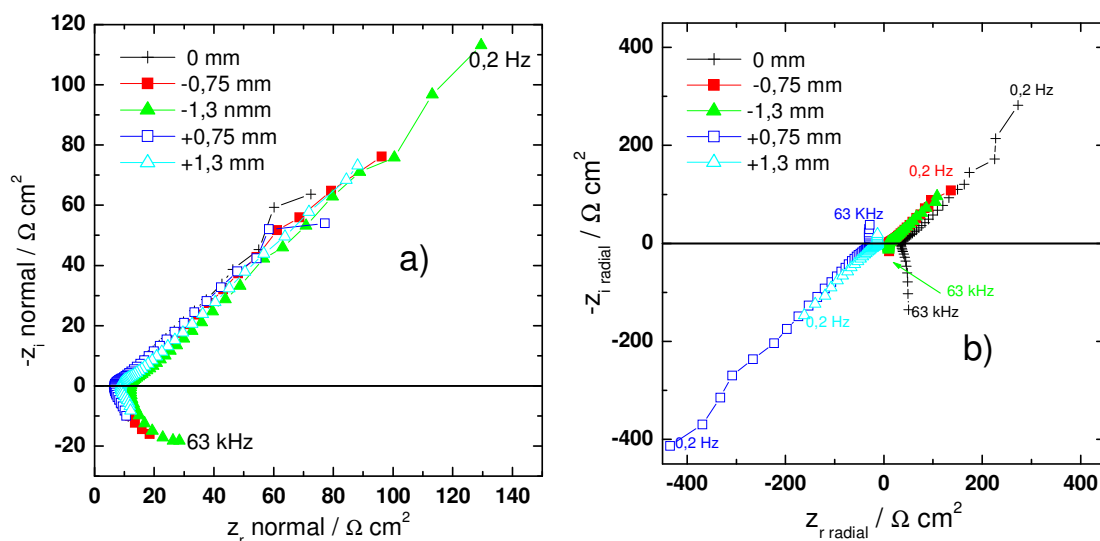


Figura 5.56: Diagramas de Nyquist para as respostas de impedância local normal (a) e local radial (b). Deslocamento do tri-eletrodo da posição central (0) para a periferia, nas duas direções, mantendo a distância para a superfície do ET fixa. Sistema modelo ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$). Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. PCA = +260 mV Ag/AgCl.

A Figura 5.57 mostra a comparação das medidas de impedância local normal e local radial realizadas no centro (0 mm) (Figura 5.57(a)) e na borda do ET (Figura 5.57(b)). As medidas realizadas no centro do eletrodo mostram maiores impedâncias para a impedância local radial (cerca de três vezes maior quando comparada à impedância local normal), mostrando que esta componente da corrente local apresenta uma contribuição menos importante nesta região do eletrodo. Já na borda do ET as respostas das duas componentes da impedância local foram bastante semelhantes, mostrando que a componente radial não pode ser desprezada quando a impedância local é medida nesta região do eletrodo. Isto indica que a impedância local nesta região é menor do que a verificada experimentalmente para cada uma das componentes individuais (o somatório vetorial das duas componentes da corrente é maior do que cada uma das componentes individualmente), e pode explicar porque na Figura 5.56(a) a impedância local normal na periferia do ET foi maior que no centro. Esta contribuição da impedância local radial na borda do eletrodo também pode ser utilizada para explicar porque, em trabalhos de LEIS realizados utilizando bi-eletrodos a impedância local na periferia foi superior àquela encontrada no centro (FRATEUR *et al.*, 2007; JORCIN *et al.*, 2009;) embora, nesta região, o valor da impedância local devesse ser menor devido à maior acessibilidade do eletrólito (NEWMAN, 1966b; MIERISCH, TAYLOR, CELLI, 2003).

A comparação do diagrama experimental para a impedância local radial no centro do eletrodo (Figura 5.57(b)) com aquele calculado teoricamente (Figura 5.53(b)) mostra uma grande discrepância entre os valores encontrados. Esta grande diferença deve-se, provavelmente, parcialmente ao fato de que este último é calculado considerando a posição do tri-eletrodo na superfície do ET, enquanto no sistema real ele está posicionado a uma altura “h” da superfície do ET (150 μm para as medidas aqui apresentadas), e, parcialmente, ao distanciamento físico entre os dois microeletrodos responsáveis pela medida da componente radial da corrente local na sonda real, o que impede o posicionamento exatamente no centro do ET. Entretanto, devido ao ineditismo dos resultados obtidos com este novo sistema, análises mais detalhadas devem ser realizadas.

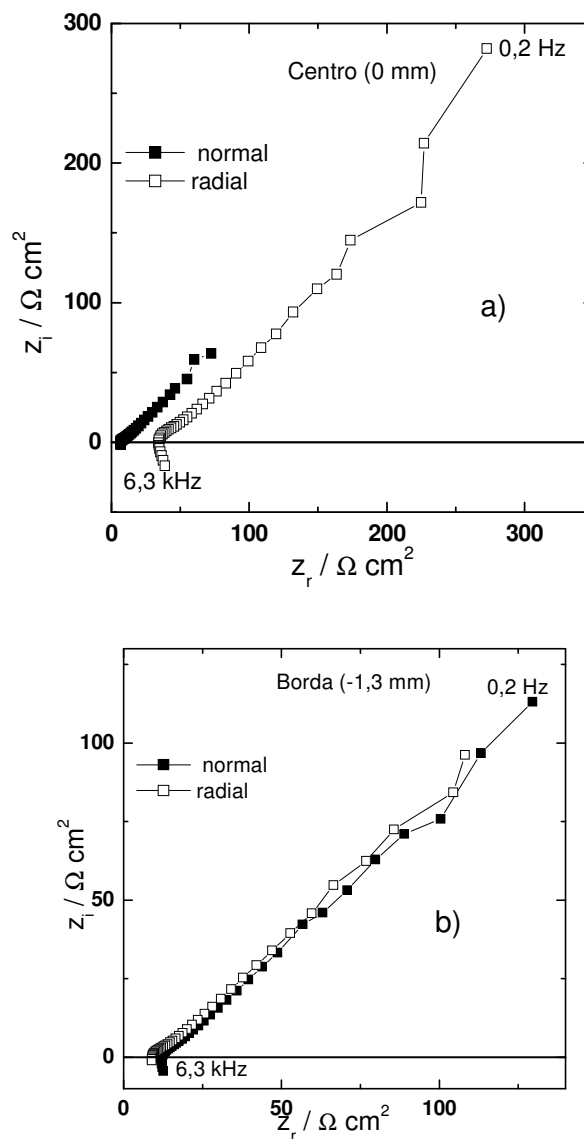


Figura 5.57: Diagramas de Nyquist para as respostas de impedância local normal e local radial no centro (a) e na periferia (b) do ET de grafite. Deslocamento do tri-eletrodo mantendo a distância do tri-eletrodo em relação à superfície do ET. Sistema modelo $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$. Concentração do par redox de 10 mM dissolvido em um eletrólito de suporte de KCl 0,5 M no potencial de equilíbrio. PCA = +260 mV Ag/AgCl.

5.9.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos no presente capítulo nos permitem concluir que:

- As simulações realizadas tanto para o eletrodo bloqueado como para o sistema modelo $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ mostraram que a impedância local radial possui uma contribuição importante para a impedância local, principalmente na periferia do eletrodo de trabalho;

- Os resultados experimentais para a impedância local normal concordaram com os diagramas simulados. Porém quando a componente radial da corrente foi considerada um comportamento bastante discordante em relação à teoria foi observado quando o tri-eletrodo foi posicionado na posição central do ET, o que pode estar relacionado ao posicionamento exato do sistema experimental no centro do ET (distanciamento entre os microeletrodos) e/ou à distância entre o tri-eletrodo e a superfície do ET.
- Os resultados experimentais mostraram que o tri-eletrodo responde adequadamente às linhas de potencial, desta maneira um comportamento do tipo espelho foi verificado na impedância ôhmica local radial quando a sonda foi deslocada entre uma borda e outra do ET.

6. CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo permitem concluir que:

A microestrutura complexa da liga, juntamente com a reatividade heterogênea dos IMs, prejudica de maneira considerável a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos globais realizados após períodos curtos de imersão, sendo este aspecto particularmente relevante quando se emprega um eletrodo parado.

O aumento local do pH é o principal fator que resulta na corrosão da liga de Al. Este fenômeno provoca a quebra localizada da película passiva, despolarizando a reação de oxidação do Al e aumentando de forma considerável a corrosão do metal. O uso do EDR permitiu diferenciar claramente este processo ao impedir o aumento do pH interfacial que provoca a corrosão acentuada do Al.

Através do uso do EDR foi possível evidenciar que os íons sulfato são agressivos ao cobre presente nos IMs da liga, e que estes mesmos íons contribuem para melhorar as propriedades protetoras da camada passiva formada sobre a liga de Al, aumentando sua resistência à corrosão.

Os ensaios de caracterização microestrutural indicam que o mecanismo de corrosão dos IMs propostos por Blanc e colaboradores (BLANC, LAVELLE, MANKOSKI, 1997; BLANC, GASTAUD, MANKOWSKI, 2003) para os IMs Al-Cu-Mg na liga 2024-T3, que preconiza que nos instantes iniciais de imersão ocorre um ataque de todos os constituintes do IM pela solução agressiva, parece ser também predominante para os IMs Al-Cu-Fe da liga 7475-T761.

Para os ensaios realizados com os eletrodos de cobre e de Al os diagramas de LEIS apresentam uma dispersão de frequências, que foi associada à distribuição não uniforme de potencial sobre a superfície do eletrodo disco plano embutido em um plano infinito, a qual é induzida pela própria geometria do sistema. Isto induz à variação nas respostas de LEIS (impedância local, interfacial local e ôhmica local) quando o bi-eletrodo é deslocado radialmente sobre a superfície do ET. Estes resultados estão de acordo com as previsões teóricas de Huang *et al.* (2007a, 2007b, 2007c).

As medidas de LEIS realizadas com o eletrodo modelo Al 7475-T761/Cu mostraram que o sistema empregado foi sensível à maior atividade eletroquímica na interface entre os dois metais (confirmada por observações por MEV-EDS). Neste sentido os menores valores de impedância local e interfacial local foram obtidos nesta interface. Desta maneira, para este sistema particular, a dispersão de frequências verificada nos diagramas de impedância local e interfacial local com a mudança do posicionamento do bi-eletrodo foi associada ao efeito galvânico entre os dois metais.

Os resultados experimentais obtidos com o tri-eletrodo, mostrados ineditamente neste trabalho, apontaram boa concordância com o modelo teórico desenvolvido a partir da distribuição das linhas de potencial e corrente nas proximidades do eletrodo de trabalho, também apresentado neste trabalho. O uso de tal sistema permitiu a medida experimental das impedâncias local normal e radial e mostrou que esta última (nunca medida em trabalhos anteriores) apresenta uma contribuição importante na periferia do eletrodo de trabalho (próximo à região de embutimento) não podendo ser desconsiderada nas medidas de LEIS.

Todos os diagramas de impedância local mostraram uma contribuição indutiva em altas frequências, atribuída por Huang *et al.* (HUANG *et al.*, 2007a; 2007b; 2007c) caráter complexo da impedância ôhmica, o qual é causado pela distribuição não uniforme da corrente e do potencial na superfície do eletrodo induzida pela geometria.

Os resultados da determinação da resolução espacial mostraram que o diâmetro da área amostrada pelo bi-eletrodo utilizado para as medidas de LEIS foi de cerca de 500 μm , sendo este valor suficiente para investigar o comportamento local do par galvânico nos eletrodos modelos. Em concordância com outros trabalhos publicados na literatura (ZOU, THIERRY, ISAACS, 1997), foi verificado que os parâmetros “h” (distância entre o bi-eletrodo e a superfície do eletrodo de trabalho) e “d” (distância entre os microeletrodos responsáveis pela medida da diferença de potencial local em regime *ac*) tem papel fundamental na determinação da resolução espacial.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a técnica de LEIS para caracterizar células galvânicas em interfaces macroscópicas como em cordões de solda, por exemplo.
- Realizar um trabalho sistemático visando melhorar a resolução espacial do bi-eletrodo pela redução do diâmetro dos fios que detectam a diferença de potencial local e também pela redução da distância entre eles.
- Utilizar o sistema de tri-eletrodos para obtenção das componentes radial e local da impedância local na interface eletrodos modelos visando uma melhor compreensão da distribuição das linhas de potencial e de corrente nestas regiões.
- Acoplamento da LEIS com a microbalança de cristal de quartzo, visando determinar a impedância local sobre o quartzo durante processos eletroquímicos.

8. REFERÊNCIAS

ABALLE A., BETHENCOURT M., BOTANA F.J., CANO M.J., MARCOS M. Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 43, n. 9, p 1657-1674, 2001

AL-RUBAIE K., BARROSO E.K.L., GODEFROID L.B. Statistical Modeling of Fatigue Crack Growth Rate in Pre-stained 7475-T7351 Aluminum Alloy. *Materials Science and Engineering:A*, v. 486, n.1-2, p. 585-595, 2008

ANDERSEN T.N., GHANDEHARI M.H., EYRING H. A Limitation to the Mixed Potential Concept of Metal Corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, v. 122, n. 12, p 1580-1585, 1975

ANDREATTA F., LOHRENGEL M.M., TERRY H., de WIT J.H.W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 20-22, p. 3239-3247, 2003

_____. TERRY H., de WIT J.H.W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 17-18, p. 2851-2862, 2004

ANNERGRÉN I., THIERRY D., ZOU F., Localized Electrochemical Impedance for Studying Pitting Corrosion on Stainless Steels. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, n. 4, p. 1208-1215, 1997

_____. ZOU F., THIERRY D. Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 24, p. 4383-4393, 1999

AOKI I.V., -C. BERNARD M., CORDOBA de TORRESI S.I., DESLOUIS C., de MELO H.G., JOIRET S., TRIBOLLET B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 12, p. 1871-1878, 2001

BALAKRISHNAN K., VENKATESAN V.K. Cathodic reduction of oxygen on copper and brass. *Electrochimica Acta*, v. 24, n. 2, p. 131-138, 1979

BARIL G., BLANC C., KEDDAM M., PÉBÈRE N. Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy. J. Electrochem. Soc., v. 150, n. 10, p. B488-B493, 2003

BAYET E., HUET F., KEDDAM M., OGLE K., TAKENOUTI H. A Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance Using A Single Vibrating Probe. J. Electrochem. Soc., v. 144, n. 4, p.L87-L90, 1997

_____. Adaptation of the Scanning Vibrating Electrode Technique to ac Mode: Local Electrochemical Impedance Measurement. Materials Science Forum, v. 289-292, p. 57-68, 1998

_____. Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode . Electrochimica Acta, v. 44, n. 24, p. 4117-4127, 1999

BIRBILIS N., CAVANAUGH M.K., BUCHHEIT R.G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. Corrosion Science, v. 48, n. 12, p. 4202-4215, 2006

BLANC C., GASTAUD S., MANKOWSKI G. Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions. J. Electrochem. Soc., v.150, n 8, p. B396-B404, 2003

_____. LAVELLE B., MANKOWSKI G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. Corrosion Science, v. 39, n. 3, p. 495-510, 1997

_____. MANKOWSKI G. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. Corrosion Science, v. 39, n. 5, p. 949-959, 1997

_____. ORAZEM M.E., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V., WU S-L. The origin of the complex character of the Ohmic Impedance. Electrochimica Acta, v. 55, n. 21, p. 6313-6321, 2010

BOAG A., TAYLOR R.J., MUSTER T.H., GOODMAN N., McCULLOCH D., RYAN C., ROUT B., JAMIESON D., HUGHES A.E. Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. Corrosion Science, v. 52, n.1, p. 90-103, 2010

BOND A.M., OLDHAM K.B., ZOSKI C.G. Steady-state Voltmmetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 216, n. 1-2, p. 177-230, 1989

BROWN G.W., HOPE G.A. In-situ spectroscopic evidence for the adsorption of SO₄ ions at a copper electrode in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 382, n. 1-2, p. 179-182, 1995

BRYAN H., ORAZEM M.E., TRIBOLLET B., VIVIER V., FRATEUR I., MUSIANI M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 21, p. 6218-6227, 2010

BUCHHEIT, R.G., "A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum-alloys", *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 11, pp. 3994-3996, 1995

_____. GRANT R.P., HLAVA P.F., MACKENZIE B., ZENDER G.L. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, n. 8, p. 2621-2628, 1997

_____. MONTES L.P., MARTINEZ M.A., MICHAEL J., HLAVA P.F. The Electrochemical Characteristics of Bulk-Synthesized Al₂CuMg. *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, n. 12, p. 4424-4428, 1999

_____. MARTINEZ M.A., MONTES L.P. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying of the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments. *J. Electrochem. Soc.*, v. 147, n.1, p.119-124, 2000

_____. BOGER R.K., CARROLL M.C., LEARD R.M., PAGLIA C., SEARLES J.L. The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, v. 53, n. 7, p. 29-33, 2001

CAMPESTRINI P., TERRY H., HOVESTAD A., de WIT J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surface and Coatings Technology*, v. 176, n. 3, p. 365-381, 2004

CARBONINI P., MONETTA T., MITTON D.B., BELLUCCI F., MASTRONARDI P., SCATTEIA B. Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, n. 10, p. 1135-1142, 1997

CHANDLER, H. Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys. ASM International, 669 p, 1996

CHENG Y.L., ZHANG Z., CAO F.H., LI J.F., ZHANG J.Q., WANG J.M., CAO C.N. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers. Corrosion Science, v. 46, n. 7m p. 1649-1667, 2004

CHRISTY A.G., LOWE A., OTIENO-ALEGO V., STOLL M., WEBSTER R.D. Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water. Journal of Applied Electrochemistry, v. 34, n. 2, p. 225-233, 2004

CONDE A., de DAMBORENEA J., Na electrochemical impedance study of a natural aged Al-Cu-Mg alloy in NaCl. Corrosion Science, v. 39, n. 2, p. 295-303, 1997

DAVIS J.R. Aluminium and Aluminium Alloys. ASM International Materials Park, OH, 784p, ISBN: 087170496X, 1993

_____. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International Materials Park, OH , 313p. ISBN: 0871706296, 1999

de LIMA-NETO P. FARIAS J.P., HERCULANO L.F.G., MIRANDA H.C., ARAÚJO W.S., JORCIN J-B., PÉBÈRE N. Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques. Corrosion Science, v. 50, n. 4, p. 1149-1159, 2008

de WIT J.H.W., Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys. Electrochimica Acta, v. 49, n. 17-18, p. 2841-2850, 2004

DESLOUIS C., TRIBOLLET B., MENGONI G., MUSIANI M.M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation. Journal of Applied Electrochemistry, n. 18, n.3, p. 374-383, 1988

DUTHIL J-P., MANKOWSKI G., GIUSTI A. The synergetic effect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper. Corrosion Science, v. 38, n. 10, p. 1839-1849, 1996

FRATEUR I., BAYET E., KEDDAM M., TRIBOLLET B. Local redox potential measurement. *Electrochemistry Communications*, v. 1, n. 8, 1999, P. 336-340, 1999

_____. HUANG V. M-W. ORAZEM M.E., TRIBOLLET B., VIVIER V. Experimental Issues Associated with Measurement of Local Electrochemical Impedance. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n. 12, p. C719–C727, 2007

_____. _____ . PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V. Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 25, p.7386-7395, 2008

GABRIELLI C., KEDDAM M., PORTAIL N., ROUSSEAU P., TAKENOUTI H., VIVIER V. Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of a Microelectrode Behavior in a Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Studies *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (41), pp 20478–20485, 2006

_____. JOIRET S., KEDDAM M. PORTAIL N., ROUSSEAU P. VIVIER V. Single pit on iron generated by SECM: An electrochemical impedance spectroscopy investigation. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 25, p. 7539-7548, 2008

GALÍCIA G., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*, v. 51, n. 8, p. 1789-1794, 2009

GHANDEHARI M.H., ANDERSEN T. N., EYRING H. The electrochemical reduction of oxygen on copper in dilute sulphuric acid solutions. *Corrosion Science*, v. 16, n. 3, p. 123-135, 1976

GUILLAUMIN V., MANKOWSKI G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion Science*, V. 41, n.3, p. 421-438, 1999

HANG T.T.X., TRUC T.A., NAM T.H., OANH V.K., JORCIN J-B., PÉBÈRE N. Corrosion protection of carbon steel by na epoxy containing organically modified Clay. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 16-17, p.7408-7415, 2007

HUANG V. M-W., VIVIER V., FRATEUR I., ORAZEM M.E., TRIBOLLET B. The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n.2, p. C89-C98, 2007a

_____. _____. ORAZEM M.E., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B. The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n.2, p. C81-C88, 2007b

_____. _____. _____. _____. _____. The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n.2, p. C99-C107, 2007c

_____, WU S-L., ORAZEM M.E., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. *Electrochimica Acta*, no *prelo*, doi:10.1016/j.electacta.2011.03.018, 2011

IDRAC J., MANKOWSKI G., THOMPSON G., SKELDON P., KIHN Y., BLANC C. Galvanic corrosion of aluminium–copper model alloys. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 27, p. 7626-7633, 2007

ISAACS H.S., KEDING M.W., Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique. *Corrosion*, v. 36, n.6, p. 269-273, 1980

ISMAIL M.K., ELSHERIF R.M., BADAWEY W.A. Effect of Zn and Pb contents on the electrochemical behavior of brass alloys in chloride-free neutral sulfate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 28, p. 5151-5160, 2004

JORCIN J-B., ORAZEM M., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy . *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8-9, p. 1473-1479, 2006a

_____, ARAGON E., MERLATTI C., PÉBÈRE N. Delaminated areas beneath organic coating : a local electrochemical impedance approach. *Corrosion Science*, v. 48, n. 7, p. 1779-1790, 2006b

_____, BLANC C., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V. Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, v. 155, n. 1, p. C46-C51, 2008

_____. KRAWIEC H., PÉBÈRE N., VIGNAL V. Comparison of local electrochemical impedance measurements derived from bi-electrode and microcapillary techniques. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 24, p. 5775-5781, 2009

KAUFMAN J.G. Introduction to Aluminum Alloys and Tempers. JASM Handbook. ASM International, Cap. 6, 258p., ISBN 0-87-170-689-X, 2000

KONOTIATIS L., PÉBÈRE N., KOUTSOUKOS P.G. Study of the electrochemical behaviour of the 7075 aluminum alloy in the presence of sodium oxalate. *Corrosion Science*, v. 41, p. 941-957, 1999

KLOET J.V., HASSEL A.W., STRATMANN M. Effect of pretreatment on the intermetallics in aluminum alloy 2024-T3. *Z. Phys. Chem.*, v. 219, n. 11, p. 1505-1518, 2005

KOLICS A., THOMAS A.E., WIECKOWSKI. In-Situ Radiotracer and Electrochemical Study of Sulfate Accumulation on Al-2024 Alloy. *Langmuir*, v. 11, n. 12, p. 4605-4608, 1995

_____. POLKINGHORNE J.C., THOMAS A.E., WIECKOWSKI A. Sorption of Sulfate and Chloride Anions on a Well-Characterized Al 2024 Electrode. *Chem. Mater.*, v. 10, n.3, p. 812-824, 1998a

_____. WIECKOWSKI A., Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 18, p. 2605-2618, 1998b

LACROIX L., BLANC C., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., VIVIER V. Localized Approach to Galvanic Coupling in an Aluminum–Magnesium System. *J. Electrochem. Soc.*, v. 156, n. 8, p. C259-C265, 2009

LEARD R.R., BUCHHEIT R.G. Electrochemical Characterization of Copper-Bearing Intermetallic Compounds and Localized Corrosion of Al-Cu-Mg-Mn Alloy 2024. *Materials Science Fórum*, v. 396-402, p.1491-1496, 2002

LECLÈRE T.J.R., NEWMAN R.C. Self-Regulation of the Cathodic Reaction Kinetics during Corrosion of AlCu Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, v. 149, n. 2, p. B52-B56, 2002

LILLARD R.S., MORAN P.J., ISAACS H.S. A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, n. 4, p. 1007-1012, 1992

_____. KRUGER J., TAIT W.S., MORAN P.J. Using Local Electrochemical Impedance Spectroscopy to Examine Coating Failure, *Corrosion*, v. 51, n.4, p. 251-259, 1995

LU Y., XU H., WANG J., KONG X. Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H₂SO₄. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 15, p. 3972-3978, 2009

LUKÁCS Z. The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 432, n. 1-2, p. 79-83, 1997

MACDONALD J. R., Power-law exponents and hidden bulk relation in the impedance spectroscopy solids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 378. n. 1, p. 17-29, 1994

MANKOWSKI G., DUTHIL J-P., GIUSTI A. The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions. *Corrosion Science*, v. 39, n. 1, p. 27-42, 1997

MENNUCCI M.M. Estudo da corrosão do cobre em meios de sulfato e de cloreto com auxílio do microeletrodo com cavidade e de uma microcélula.. Tese de doutorado USP (EPUSP, Eng. Química) São Paulo 2011

MICHEL R., MONTELLA C., VERDIER C., DIARD J.P. Numerical computation of the Faradaic impedance of inlaid microdisk electrodes using a finite element method with anisotropic mesh adaptation. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 21, p. 6263-6273, 2010

MIERISCH A.M., YUAN J., KELLY R.G., TAYLOR S.R., Probing Coating Degradation on AA2024-T3 Using Local Electrochemical and Chemical Techniques. *J. Electrochem. Soc.* V. 146, n. 12, p. 4449-4454, 1999

_____. TAYLOR S.R. Understanding the Degradation of Organic Coatings Using Local Electrochemical Impedance Methods. *J. Electrochem. Soc.*, v. 150, n. 7, p. B303-B308, 2003

_____. CELLI V. Understanding the Degradation of Organic Coatings Through Local Electrochemical Impedance Methods. *J. Electrochem. Soc.*, v. 150, n. 7, p. B309-B315, 2003

MOKADDEM M., VOLOVITCH P., RECHOU F., OLTRA R., OGLE K. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al–Cu–Mg alloy. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 11, p.3779-3786, 2010

NA K-H, PYUN S-I. Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis. *Corrosion Science*, v. 50, n. 1, p. 248-258, 2008

NAGIUB A., MANSFELD F. Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA. *Corrosion Science*, v. 43, n. 11, p. 2147-2171, 2001

NEWMAN J., Resistance for Flow of Current to a Disk. *J. Electrochem. Soc.*, v. 113, n.5, p. 501-5002, 1966a

_____. Current Distribution on a Rotating Disk below the Limiting Current. *J. Electrochem Soc.*, v. 113, n. 12, p. 1235-1241, 1966b

OLIVIER M-G., POELMAN M., DEMUYNCK M., PETITJEAN J-P. EIS evaluation of the filiform corrosion of aluminium coated by a cataphoretic paint. *Progress in Organic Coatings*, v. 52, n. 4, p. 263-270, 2005

ORAZEM M.E., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.*, v. 153, n. 4, p. B129-B136, 2006

ÖRNEK D., JAYARAMAN A., WOOD T.K., SUN Z., HSU C.H., MANSFELD F. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater. *Corrosion Science*, v. 43, n. 1, p. 2121-2133, 2001

ØVARI F., TOMCSÁNYI L., TÜRMEZEY T. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys—I. Determination of critical pitting and protection potentials *Electrochimica Acta*, v.33, n. 3, p. 323-326, 1988

PALOMINO L.E.M., AOKI I.V., de MELO H.G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, 2006

PHILIPPE L.V.S., WALTER G.W., LYON S.B. Investigating Localized Degradation of Organic Coatings. *J. Electrochem. Soc.*, v.150, n, 4, p. B111-B119, 2003

POURBAIX M., 1966 *apud* DAVIS J.R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International, Materials Park, OH, p. 28-29 ISBN: 0871706296

_____. 1977, *apud* SCOTT, D.A., Copper and bronze in art.: corrosion, colorants, conservation. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002. 515p.

QAFSAOUI W., TAKENOUTI H. Corrosion protection of 2024-T3 aluminium alloy by electro-polymerized 3-amino 1,2,4-triazole in sulphate solution containing chloride. Corrosion Science, v. 52, n. 11, p. 3667–3676, 2010

QUEIROZ F.M. Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA 2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associada a técnicas eletroquímicas. Tese de doutorado IPEN São Paulo 2008

_____. MAGNANI M., COSTA I., de MELO H.G. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. Corrosion Science, v. 50, n. 9, p. 2646-2657, 2008

REHIM S.S.A., HASSAN H.H., AMIN M.A. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. Applied Surface Science, v. 187, v. 3-4, p. 279-290, 2002

RICE-JACKSON L.M., HORANYI G., WIECKOWSKI A. Radiotracer study of adsorption of HSO_4^- and SO_4^{2-} ions on a smooth copper electrode in acid and neutral media. Electrochimica Acta, v. 36, n. 5/6, p. 753-757, 1991

ROMANO A-P., OLIVIER M-G., VANDERMIERS C., POELMAN M. Influence of the curing temperature of a cathaphoretic coating on the development of filiform corrosion of aluminium. Progress in Organic Coatings, v. 57, n. 4, p. 400-407, 2006

SANCHEZ M., GAMBY J., PERROT H., ROSE D. Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell. Electrochem. Commun., v. 12, n. 9, p. 1230-1232, 2010

SCHMUTZ P., FRANKEL G.S. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. J. Electrochem. Soc., v. 145, n. 7, p. 2285-2295, 1998b

_____. _____ Corrosion Study of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, n. 7, p. 2295-2306, 1998a

SHAO M.H., FU Y., HU R.G., LIN C.J. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, *Materials Science and Engineering A* 344 , p. 323–327, 2003

SILVA J.W.J., BUSTAMANTE A.G., CODARO E.N., NAKAZATO R.Z., HEIN L.R.O. Morphological analysis of pits formed on Al 2024-T3 in chloride aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 236, n. 1-4, p. 356-365, 2004

SIMOES A.M., BATTOCCHI D., TALLMAN D.E., BIERWAGEN G.P., SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. *Corrosion Science*, v. 49, n. 10, p. 3838-3849, 2007

SNODGRASS J. Corrosion Resistance of Aluminum Alloys, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 1135p., 2003

SRINIVASAN S.H., MITAL C.K. Studies on the passivation behaviour of al-Zn-Mg alloy in chloride solutions containing some anions and cations using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 17, p. 2633-2637, 1994

STANDISH J.V., LEIDHEISER Jr. H. The Electrical Properties of Organic Coatings On a Local Scale-Relationship to Corrosion, *Corrosion*, v.36, n. 8, , 390-395, 1980

SUTER T., ALKIRE R.C. Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, v. 148, n.1, p. B36-B42, 2001

SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*. v. 41, n. 9, p. 1743-1767, 1999

TRETHEWEY K.R., SARGEANT D.A., MARSH D.J., TAMIMI A.A. Applications of the scanning reference electrode technique to localized corrosion. *Corrosion Science*, v. 35, n. 1-4, p. 127-134, 1993

TROMPETTE J.L., ARURAUULT L., FONTORBER S., MASSOT L. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates. *Electrochimica Acta*, V. 55, n. 8, p. 2901-2910, 2010

van GHEEM E., VEREECKEN J., le PEN C. Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, n. 11, p. 1193-1200, 2002

VARGEL Christian. *Corrosion of aluminium*. Elsevier Amsterdam, 626 p, ISBN: 0080444954 pg 105

VEGA J.M., GRANIZO N., de la FUENTE D., SIMANCAS J., MORCILLO. Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate hydroxalcite. *Progress in Organic Coatings*, v. 70, n. 4, p. 213-219, 2011

WANG D., MA Z.Y. Effect of pre-strain on microstructure and stress corrosion cracking of over-aged 7050 aluminium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 469, n. 1-2, p. 445-450, 2009

WEI R.P., LIAO C.M., GAO M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 29, n. 4, p. 1153-1160, 1998

WITTMANN M.W., LEGGAT R.B., TAYLOR S.R., The Detection and Mapping of Defects in Organic Coatings Using Local Electrochemical Impedance Methods. *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, n. 11, p. 4071-4075, 1999

WLOKA J., VIRTANEN S. Microstructural Effects on the Corrosion Behavior of High-Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloys in an Overaged Condition. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n. 8, p. C411-C423, 2007

WOLYNEC S. *Técnicas Eletroquímicas em corrosão*. São Paulo, Editora EDUSP, 176p., 2003.

WU S-L., ORAZEM M.E., TRIBOLLET B., VIVIER V. Impedance of a Disk Electrode with Reactions Involving an Adsorbed Intermediate: Experimental and Simulation Analysis. *Electrochem. Soc.*, v. 156, n. 7, p. C214-C221, 2009a

_____. Impedance of a Disk Electrode with Reactions Involving an Adsorbed Intermediate: Local and Global Analysis. *J. Electrochem. Soc.*, v. 156, n. 1, p. C28-C38, 2009b

ZHOU H.R., LI X.G., MA J., DONG C.F., HUANG Y.Z. Dependence of the corrosion behavior of aluminum alloy 7075 on the thin electrolyte layers. *Materials Science and Engineering: B*, v. 162, n. 1, p. 1-8, 2009

ZHU D., van Ooij W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science*, v. 45, n. 10, p. 2163-2175, 2003a

_____. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*, v. 45, n.10, p. 2177-2197, 2003b

ZOSKI C.G., BOND A.M., ALLISON E.T. How long does it take a microelectrode to reach a voltammetric steady-state. *Analytical Chemistry*, v. 62, n. 1, p. 37-45, 1990

ZOU F., THIERRY D., ISAACS H.S. A High-Resolution Probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, n. 6, p. 1957-1965, 1997