

RICARDO ANDRÉS ARRIAGA GRAÜ

Estudo da resistência à corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e  
anodizada em ácido tartárico sulfúrico

São Paulo  
2020

RICARDO ANDRÉS ARRIAGA GRAÜ

Estudo da resistência à corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e  
anodizada em ácido tartárico- sulfúrico

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica  
Universidade de São Paulo.

Área de concentração:  
Eng. Metalúrgica e de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

Coorientador:  
MsC. Oscar Maurício Prada Ramírez

São Paulo  
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

### **Catálogo-na-publicação**

Graü, Ricardo

Estudo da resistência à corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em ácido tartárico sulfúrico / R. Graü -- São Paulo, 2020.  
97 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.2024 2.FSW 3.Anodização tartárico sulfúrico 4.EIS 5.LEIM  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

A meu coorientador, Oscar Prada, pela paciência e a grandíssima ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A meu Orientador, Prof. Dr Hercílio Gomes de Melo, pela oportunidade de desenvolver este trabalho aqui no Brasil e a contínua disponibilidade para as revisões que fizeram possível o desenvolvimento em tempo recorde.

A meus pais, Ymarú Graü e José Ricardo Arriaga e minha avó, Graciela Aguirre, pelo apoio incondicional durante toda a minha vida e, especialmente, os 10 meses que morei em São Paulo.

A meus amigos da Universidad Simón Bolívar em Caracas: Julio, Alejandro, Santiago, José Manuel, Jorge, Francisco e Cristian, pelo suporte durante o tempo que estive no Brasil.

Às pessoas que trabalham no PMT que ajudaram na parte experimental deste trabalho: Lívio, Daniel e Rubens.

## RESUMO

A soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding*-FSW) é uma técnica de junção no estado sólido utilizada no alumínio e suas ligas que evita defeitos provocados pela fusão do material durante a soldagem convencional (como trincas de soldagem ou porosidade). Este método pode ter uma grande importância em indústrias como a aeronáutica, sendo que tem a capacidade de reduzir o peso dos aeroplanos se comparado com processos como a rebitagem, que é utilizada habitualmente na união da fuselagem. Neste estudo foram utilizados ensaios de corrosão e a espectroscopia de impedância eletroquímica global e local para estudar a resistência à corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em banho de ácido tartárico sulfúrico. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do substrato base sem anodizar confirmou o efeito da ferramenta e do aquecimento na distribuição dos intermetálicos e sobre a forma e tamanho dos grãos, respectivamente. Por sua vez, a caracterização por MEV do óxido anódico mostrou a presença de defeitos de dimensões micrométricas associados aos intermetálicos (IMs) e defeitos de dimensões nanométricas, provavelmente originados pela presença de partículas de endurecimento. No que se refere à espessura da camada de óxido anódico formada, verificou-se que esta era menos espessa na região do nugget. Os ensaios de corrosão (teste com ágar-ágar e imersão) para amostras não anodizadas mostraram que o ataque se inicia na fronteira TMAZ/HAZ do lado do avanço, porém, para maiores tempos de imersão, o processo torna-se mais intenso do lado do retrocesso, provavelmente devido à maior tendência à aglomeração dos IMs deste lado da solda. Para a condição anodizada, a zona com maior suscetibilidade à corrosão foi a fronteira HAZ/TMAZ do lado do avanço, indicando que o efeito mecânico da passagem da ferramenta neste lado da solda pode exercer um papel relevante nas propriedades protetoras da camada anódica. Os resultados dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a liga anodizada e soldada mostraram que, para tempos de imersão curtos, esta apresenta resistência à corrosão ligeiramente inferior que a liga apenas anodizada, sem soldagem, e cerca de duas ordens de grandeza superior à liga apenas soldada. Por sua vez, ao acompanhar a evolução da impedância com o tempo para o material objeto do presente estudo foi possível verificar uma queda importante do módulo da impedância com o tempo de ensaio. Os ensaios de impedância eletroquímica local no modo mapeamento foram coerentes com os ensaios macroscópicos, mostrando maior suscetibilidade à corrosão da liga anodizada no lado do avanço. Estes ensaios também evidenciaram variações na admitância em função do tempo de ensaio devido à possível precipitação de produtos de corrosão sobre a superfície.

**Palavras chave:** 2024, FSW, anodização tartárico sulfúrico, EIS, LEIM.

## ABSTRACT

Friction Stir Welding (FSW) is a welding solid state joining technique used in aluminum and its alloys that avoids defects caused by material melting during conventional welding (such as welding cracks or porosity). This method can be of great importance in industries such as aeronautics, since it reduces the weight of airplanes compared to processes such as riveting, which is usually used in the fuselage union. In this work, corrosion tests and global and local electrochemical impedance spectroscopy were used to study the corrosion resistance of the AA2024-T3 alloy welded by FSW and anodized in a tartaric sulfuric acid bath. The characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM) of the surface of the base substrate without anodizing confirmed the effect of the tool and of the heating on the distribution of intermetallics and on the shape and size of the grains, respectively. Meanwhile, the SEM characterization of the anodic oxide showed the presence of defects of micrometric dimensions associated with intermetallics (IMs) and defects of nanometric dimensions, probably caused by the presence of hardening particles. With regard to the thickness of the anodic oxide layer formed, it was found that it was thinner in the nugget region. Corrosion tests (agar test and immersion) for non-anodized samples showed that the attack starts at the TMAZ/HAZ frontier at the advancing side, however, for longer immersion times, the process becomes more intense at the retreating side, probably due to the greater tendency of IMs agglomeration in this side of the weld. For the anodized condition, the area with the greatest susceptibility to corrosion was the HAZ/TMAZ frontier at the advancing side, indicating that the mechanical effect of the tool passage on this side of the weld may have a relevant role in the protective properties of the anodic layer. The results of the electrochemical impedance spectroscopy tests for the anodized and welded alloy showed that, for short immersion times, it has a slightly lower corrosion resistance compared to the alloy just anodized (without welding), and nearly two orders of magnitude higher to the alloy just welded. The evolution of the impedances over time for the material object of this work showed an important drop in the impedance module with test immersion time. The local electrochemical impedance tests in the mapping mode were consistent with the macroscopic tests, showing a greater susceptibility to corrosion on the advancing side for the anodized alloy. These tests also showed variations in the admittance over time, possibly due to precipitation of corrosion products on the surface.

**Keywords:** 2024, FSW, tartaric sulfuric anodization, EIS, LEIM

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                                                                                                                         | 1  |
| 2. OBJETIVOS.....                                                                                                                                          | 3  |
| 2.1 Geral.....                                                                                                                                             | 3  |
| 2.2 Específicos.....                                                                                                                                       | 3  |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                                                                                              | 4  |
| 3.1. Liga de alumínio AA2024-T3, microestrutura e comportamento eletroquímico.....                                                                         | 4  |
| 3.2. Soldagem por Fricção e Mistura.....                                                                                                                   | 5  |
| 3.2.1. Características microestruturais do cordão de solda e corrosão.....                                                                                 | 8  |
| 3.3 Anodização.....                                                                                                                                        | 14 |
| 3.3.1. Mecanismos de formação e crescimento das camadas de óxido.....                                                                                      | 16 |
| 3.3.2. Estrutura da AAO em ligas de alumínio.....                                                                                                          | 18 |
| 3.4. Anodização de regiões soldadas por FSW.....                                                                                                           | 19 |
| 3.5. Ajuste com Circuitos Equivalentes (CE) de diagramas obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....                                 | 21 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                                                                                | 27 |
| 4.1 Materiais.....                                                                                                                                         | 27 |
| 4.2 Métodos.....                                                                                                                                           | 27 |
| 4.2.1 Caracterização do substrato base.....                                                                                                                | 27 |
| 4.2.2. Etapas da anodização.....                                                                                                                           | 27 |
| 4.2.3. Caracterização da camada anódica.....                                                                                                               | 28 |
| 4.2.4. Ensaio de visualização com gel do processo de corrosão.....                                                                                         | 28 |
| 4.2.5. Ensaio de imersão.....                                                                                                                              | 29 |
| 4.2.6. Ensaio de Corrosão Intergranular.....                                                                                                               | 29 |
| 4.2.7. Ensaio eletroquímicos.....                                                                                                                          | 29 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                                             | 32 |
| 5.1 Caracterização microestrutural da liga 2024-T3 soldada por FSW.....                                                                                    | 32 |
| 5.1.1 Caracterização por microscopia óptica de luz polarizada.....                                                                                         | 32 |
| 5.1.2 Caracterização por MEV de amostras polidas.....                                                                                                      | 33 |
| 5.2 Caracterização do filme de óxido anódico sobre amostras da liga 2024-T3 soldadas por FSW e anodizadas em banho de TSA.....                             | 36 |
| 5.2.1 Caracterização superficial do filme anódico sobre amostras da liga AA2024-T3 soldadas por FSW e anodizadas em banho de TSA.....                      | 37 |
| 5.2.2 Caracterização da espessura da camada de óxido nas diferentes zonas.....                                                                             | 44 |
| 5.3 Ensaio de corrosão.....                                                                                                                                | 48 |
| 5.3.1 Ensaio de corrosão utilizando solução se NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo ágar-ágar e indicador universal de pH.....                            | 48 |
| 5.3.2 Ensaio de imersão em solução NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                                                                      | 54 |
| 5.3.3 Ensaio de corrosão intergranular no substrato base segundo a Norma ASTM G110 para uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e sem anodizar.....  | 57 |
| 5.4 Ajuste com Circuitos Equivalentes dos diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) das diferentes amostras em solução NaCl 0,1 M..... | 60 |
| 5.5 Ensaio Eletroquímicos Locais.....                                                                                                                      | 67 |

|       |                                                                            |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.5.1 | Medição do OCP de amostras anodizadas nas diferentes regiões de solda..... | 67 |
| 5.5.2 | Espectroscopia de Impedância Local por Mapeamento (LEIM).....              | 70 |
| 6.    | CONCLUSÕES.....                                                            | 79 |
| 7.    | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                            | 80 |



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.1: Modelo de desenvolvimento da corrosão em aglomerados de IM para a liga 2024. (a) Estágio inicial, (b) intermediário e (c) final.....                                                                                                      | 5  |
| Fig. 3.2: Esquema da soldagem por Fricção.....                                                                                                                                                                                                      | 6  |
| Fig. 3.3: Tensão de fluxo em função da temperatura para duas ligas diferentes.....                                                                                                                                                                  | 7  |
| Fig. 3.4: Morfologia macro do corte transversal do cordão de solda.....                                                                                                                                                                             | 8  |
| Fig. 3.5: Microestrutura das diferentes regiões do cordão de solda (FSW) da liga 2024-T351 (a) Nugget, (b) TMAZ/Nugget (A), (c) HAZ, (d) BM e (e) Nugget/TMAZ (R).....                                                                              | 9  |
| Fig. 3.6: Potenciais padrões das diferentes zonas no cordão de solda da liga 2024-T3 soldada por FSW. No topo direito e esquerdo da imagem é indicado o lado.....                                                                                   | 10 |
| Fig. 3.7: Visualização com gel da seção transversal da liga AA2024-T351 soldada por FSW para diferentes velocidades rotacionais (rpm) e deslocamento (mm/min).....                                                                                  | 11 |
| Fig. 3.8: Micrografias por MEV da superfície da liga AA2024-T3 no (a) BM, (b) Nugget e (c) junção TMAZ/Nugget.....                                                                                                                                  | 12 |
| Fig. 3.9: Região do nugget por MEV com mapeamento para Al, Mg, Cu, Fe, Mn e Si....                                                                                                                                                                  | 13 |
| Fig. 3.10: Desorientação média de Kernel no (a) BM, (b) Nugget, (c) TMAZ-A e (d) TMAZ-R.....                                                                                                                                                        | 14 |
| Fig. 3.11: Tipos de óxido anódico de alumínio, (a) tipo barreira e (b) poroso.....                                                                                                                                                                  | 15 |
| Fig. 3.12: Diagrama que revela o crescimento do filme barreira para altas eficiências. A linha tracejada representa a posição de um marcador imóvel separando os filmes formados pela mobilidade catiônica (0,4) e aniônica (0,6).....              | 16 |
| Fig. 3.13: Gráfico da corrente em função do tempo de anodização em condições potencioestáticas e os diferentes estágios destacados na curva.....                                                                                                    | 18 |
| Fig. 3.14: Vazio de alumina permeável na seção transversal da AAO.....                                                                                                                                                                              | 20 |
| Fig. 3.15: Imagens geradas pela Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)) da densidade de corrente para (a) 2h e (b) 2,5 h para polarizações anódicas de -390 mV/SHE em eletrólito 0,1M NaCl..... | 21 |
| Fig. 3.16: Curvas de polarização potenciodinâmicas do BM e Nugget em solução de 3,5% NaCl antes e depois do processo de anodização.....                                                                                                             | 21 |
| Fig. 3.17: Diagramas de Bode para diferentes tempos de imersão em eletrólito NaCl 0,1 M para a liga AA2524 anodizada em banho de TSA para (a) 8, (b) 10, (c) 14 e (d) 16 V.....                                                                     | 22 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.18: Diagramas de Bode obtidos após 2 horas de imersão em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M para amostras da liga AA2024-T3 anodizadas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pontos brancos) e TSA (pretos). (a) Módulo, (b) fase e (c) CE utilizado para o ajuste com modelo físico da interface..... | 24 |
| Fig. 3.19: Diagramas de Nyquist para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 5% wt. da liga AA2024-T3 anodizada em banho de: (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> e (c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> .....   | 25 |
| Fig. 4.1: Montagem para o procedimento de anodização.....                                                                                                                                                                                                                                                     | 28 |
| Fig. 4.2: Células utilizadas para: (a) EIS global e (b) OCP de cada região para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.....                                                                                                                                                                        | 30 |
| Fig. 5.1: Superfície atacada para amostras da liga 2024-T3 soldada por FSW (a) apenas lixadas #1200 e (b) lixamento sequência #600, 800 e 1200.....                                                                                                                                                           | 32 |
| Fig. 5.2: Morfologia dos grãos na (a) TMAZ-A, (b) TMAZ-R e (c) Nugget.....                                                                                                                                                                                                                                    | 33 |
| Fig. 5.3: Micrografias da superfície da liga AA2024-T3 soldada por FSW obtidas em MEV do: (a) BM e (b) Nugget.....                                                                                                                                                                                            | 34 |
| Fig. 5.4: Micrografias da superfície da liga AA2024-T3 no cordão de solda. A linha vermelha tracejada indica a fronteira Nugget/TMAZ para (a) menores magnificações e (b) maiores magnificações.....                                                                                                          | 35 |
| Fig. 5.5: Micrografia da superfície da liga AA2024 no BM. Quadros azuis: IM Al-Cu-Fe-Mn-Si, vermelhos: IM Al-Cu-Mg.....                                                                                                                                                                                       | 36 |
| Fig. 5.6: Micrografia da superfície da liga AA2024 no Nugget. Quadros azuis: IM Al-Cu-Fe-Mn-Si, vermelhos: IM Al-Cu-Mg.....                                                                                                                                                                                   | 36 |
| Fig. 5.7: Seção transversal gerada na FSW. Letras “a”, “b” e “c” destacam as regiões que são apresentadas superficialmente na Fig. 5.8 .....                                                                                                                                                                  | 38 |
| Fig. 5.8: Micrografias obtidas por elétrons retroespalhados da superfície da liga AA2024 soldada por FSW e anodizada em TSA: (a) fronteira HAZ/TMAZ (A), (b) Nugget e (c) fronteira TMAZ/HAZ (R).....                                                                                                         | 38 |
| Fig. 5.9: Micrografias obtidas por MEV dos defeitos na superfície da camada anódica no (a) BM, (b) HAZ-A, (c) EDX do ponto 1, (d) EDX do ponto 2, (e) TMAZ-R, (f) HAZ-R e (g) EDX do IM do fundo em (a), (e) e (f).....                                                                                       | 39 |
| Fig. 5.10: Micrografias realizadas por MEV da superfície do filme de óxido obtido em banho de TSA para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA: (a) BM, (b) Nugget, (c) HAZ-A, (d) HAZ-R, (e) TMAZ-A e (f) TMAZ-R.....                                                                              | 42 |
| Fig. 5.11: Micrografias realizadas por MEV da seção transversal da amostra da liga 2024 soldada por FSW e anodizada em TSA no (a) BM, (b) HAZ-A, (c) TMAZ-A, (d) nugget,                                                                                                                                      |    |

(e) TMAZ-R e (f) HAZ-R. Círculos vermelhos realçam regiões de diferente densidade na camada anódica.....45

Fig. 5.12: Micrografia obtida por MEV para dois defeitos como os apresentados na Fig. 5.11 na seção transversal do filme anódico. Análises por EDX para o (b) ponto 1 e (b) ponto 2.....46

Fig. 5.13: Teste com o gel para amostra da liga AA2024 soldada por FSW sem anodizar no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, (f) 24 hora e (g) após remoção da camada de gel.....49

Fig. 5.14: Observações com MEV (sem remoção dos produtos de corrosão) dos retângulos vermelhos (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4 da Fig. 5.13 (g).....50

Fig. 5.15: Teste com o gel para a amostra da liga 2024 soldada por FSW e anodizada em TSA no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, (f) 24 horas e no (g) estado final. Retângulos vermelhos são apresentados na Fig. 5.16 com maior magnificação.....52

Fig. 5.16: Zonas (a) 1, (b) 2 e (c) 3 da Fig. 5.15 (g). O retângulo em (a) é apresentado em (d) com maior magnificação e resultados EDS.....53

Fig. 5.17: Imagens fotográficas de ensaio de imersão para amostra da liga 2024 sem anodizar no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 3 horas, (d) 6 horas, (e) 24 horas. Os círculos destacam pequenos pites que nuclearam quando comparado com a imagem anterior.....55

Fig. 5.18: MEV na (a) fronteira TMAZ-R/HAZ-R e (b)HAZ-R após 24h de imersão em NaCl 0,1M.....56

Fig. 5.19: Ensaio de imersão para a amostra anodizada no (a) estado inicial e após (b) 24h.....57

Fig. 5.20: Seção transversal de uma amostra após 20 horas de imersão no eletrólito estabelecido na norma ASTM G110 (ensaio de corrosão intergranular) em diferentes zonas da solda: (a) e (b) TMAZ-A; (c) e (d) TMAZ-R e (e) Nugget.....58

Fig. 5.21: Ampliação dos aspectos da corrosão intergranular no Nugget.....58

Fig. 5.22: Áreas com corrosão intergranular na (a) HAZ-A, (b) HAZ-R e (c) BM.....59

Fig. 5.23: Diagramas de EIS para amostras sem soldagem e anodizada; soldada e anodizada; e soldada e sem anodizar após 4 horas de imersão solução NaCl 0,1 M. (a) Nyquist e (b) Bode (módulo) e (c) ângulo de fases.....61

Fig. 5.24: Diagramas de EIS em diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 M para amostra da liga AA2024-T3 soldada e anodizada: (a) Nyquist, (b) módulo de

impedância e (c) ângulo de fases. Linhas cheias: ajuste dos diagramas com circuito equivalente da Figura 5.25.....62

Fig. 5.25: Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.....66

Fig. 5.26: Variação dos elementos do circuito equivalente em função do tempo de imersão (a)  $CPE_b$  e  $a_b$ , (b)  $R_b$ , (c)  $CPE_{dl}$  e  $a_{dl}$  e (d)  $R_{ct}$ . Valores obtidos a partir da Tabela 5.2.....66

Fig. 5.27: OCP em função do tempo de imersão em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl nas diferentes zonas de soldagem para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.....68

Fig. 5.28: OCP em função do tempo de imersão em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl nas diferentes zonas de soldagem para uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW sem anodizar. (a) Primeira hora de imersão e (b) após 24 horas de imersão.....69

Fig. 5.29: LEIM de uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl: (a) 15 minutos, (b) 6h e (c) 12h.....71

Fig. 5.30: LEIM de uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA após 24 horas de imersão em 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl (a) no lado do avanço e (b) no lado do retrocesso.....72

Fig. 5.31: LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW (sem anodizar) em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl após (a) 6 horas, (b) 12 horas e (c) 24 horas de imersão.....73

Fig. 5.32: LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl. (a) 2, (b) 3, (c) 4 e (d) 5 dias.....74

Fig. 5.33: LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl. (a) 6 dias e (b) 7 dias.....75

Fig. 5.34: Superfície da amostra da liga AA2024-T3 soldada e anodizada após 7 dias de imersão em solução 0,1M  $Na_2SO_4$  + 1 mM NaCl. Amostra ensaiada por LEIM.....76

Fig. 5.35: Superfícies após 7 dias de imersão da (a) e (b) HAZ-A, (c) Nugget e (d) HAZ-R.....77

Fig. 5.36: Superfícies observadas por elétrons secundários (MEV) após 7 dias de imersão da (a) TMAZ-A e (b) TMAZ-R.....77

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 4.1: Composição nominal da liga 2024.....                                                                                                                                                                                      | 27 |
| Tabela 5.1: Espessura do filme anódico para a liga AA2024 soldada por FSW e anodizada em TSA nas diferentes regiões da solda.....                                                                                                     | 46 |
| Tabela 5.2: Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com o CE da Fig. 5.25 para amostra da liga AA2024 soldada e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 M..... | 66 |

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à sua boa relação peso/ propriedades mecânicas, as ligas de alumínio da série 2XXX são bastante utilizadas no setor de transportes e, particularmente, na indústria aeronáutica (GARCÍA-RUBIO et al., 2009), sendo que a liga AA2024-T3 é empregada em diferentes partes da fuselagem (GUILLAUMIN & MANKOWSKI, 1998). Na construção de estruturas com grandes dimensões como as aeronaves, é comum a necessidade de junção entre as peças. Devido às dificuldades de soldagem do Al usando técnicas tradicionais como *Tungsten Inert Gas* (TIG), *Metal Inert Gas* e *Metal Active Gas* (MIG/ MAG) normalmente, em uma aeronave, o procedimento envolve a rebiteagem. Isto implica em um ganho considerável de peso pelo uso dos parafusos, e também pela necessidade de sobreposição das chapas. Neste sentido a soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding*-FSW), desenvolvida no início da década de 1990 no Reino Unido pelo *The Welding Institute*, se constituiu em um avanço importante para a junção de peças de alumínio e consequente redução do peso das aeronaves. Por não provocar fusão do material, a FSW não gera os defeitos normalmente associados aos processos convencionais (como trincas de solidificação), resultando em uma junta mais confiável e de boas propriedades mecânicas (FRANCHIM, FERNANDEZ & TRAVESSA, 2011). Entretanto, além do aquecimento natural associado a qualquer processo de soldagem, e que provoca modificações no estado de precipitação das ligas de alumínio de elevada resistência mecânica (THREADGILL et al., 2009), o procedimento empregado na FSW, que utiliza uma ferramenta constituída por um ombro e um pino rotatórios mantidos sob pressão sobre as superfícies a serem soldadas, provoca deformações mecânicas relevantes e assimétricas no cordão de solda, o que afeta a resistência à corrosão desta região. Some-se a isto o efeito mecânico da ferramenta sobre os intermetálicos (IMs) provocando fratura e redistribuição destas partículas (BOUSQUET et al., 2011; QUEIROZ et al., 2019). Estes efeitos fazem com que, tipicamente, a região de solda apresente menor resistência à corrosão em relação à matriz (ASSIS, 2017; JARIYABOON et al., 2006). Assim, medidas para aumentar a resistência à corrosão devem ser utilizadas.

Camadas de óxido produzidas por anodização (*Aluminum Anodic Oxides*-AAO) têm a capacidade de aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão do alumínio (ZHAO et al., 2005). Quando realizado em banhos ácidos, o procedimento resulta em uma estrutura duplex constituída de uma fina camada barreira em contato com o substrato e uma estrutura de poros ordenados que se projeta na superfície (DIGGLE et al., 1969). Camadas de anodização porosas são produzidas para proteger estruturas de alumínio em diferentes ramos industriais. Na indústria aeronáutica o procedimento envolve um banho contendo ácido crômico. A presença de íons cromato na estrutura da camada anodizada produzida confere excelentes propriedades de resistência à corrosão ao substrato anodizado. Porém, devido às suas propriedades cancerígenas e por provocar danos ambientais, procedimentos utilizando íons cromato devem ser banidos de uso industrial, já havendo diversas normativas banindo o uso destes íons em vários segmentos (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2017). Banhos de anodização como o ácido tartárico sulfúrico (*Tartaric Sulfuric Anodizing*-TSA) apresentam menor impacto ambiental se comparados com o ácido crômico (GARCÍA-RUBIO et al., 2010). As camadas produzidas fornecem boas propriedades de resistência à corrosão (CURIONI et al., 2009) e o procedimento já é utilizado por empresas como a Airbus (GUADAGNIN, 2017).

A revisão da literatura mostra que existem diversos artigos estudando o comportamento de corrosão de ligas de alumínio soldadas por FSW, sendo que vários envolvem o grupo do laboratório de processos eletroquímicos (LPE) do PMT-EPUSP (DE ABREU et al., 2017; QUEIROZ et al., 2019; ASSIS, 2017). Porém, no que concerne ao estudo da corrosão de ligas soldadas e anodizadas apenas poucos trabalhos estão disponíveis.

Técnicas eletroquímicas locais têm sido utilizadas para o estudo de corrosão de ligas soldadas (QUEIROZ et al., 2019). Elas apresentam vantagens sobre as técnicas tradicionais, ditas globais, pois permitem determinar as zonas mais suscetíveis à corrosão. As características típicas destes ensaios, que praticamente não perturbam a interface e utilizam eletrólitos de baixa agressividade (devido à necessidade de ampliar a queda ôhmica na solução visando a aquisição dos sinais) também permitem avaliar o efeito da precipitação de produtos de corrosão sobre a resposta eletroquímica.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Gerais

Estudar a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 soldada por soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding*- FSW) e anodizada em banho de ácido tartárico sulfúrico (TSA).

### 2.2 Específicos

- 1 – Caracterizar por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) a morfologia da camada anodizada gerada sobre as diferentes zonas da liga soldada.
- 2 – Comparar a resistência à corrosão das diferentes regiões de solda por testes macroscópicos: ensaios de imersão e teste de visualização de gel com ágar-ágar e indicadores de pH.
- 3 – Comparar a resistência à corrosão da liga 2024 anodizada com a liga 2024 soldada por FSW e anodizada.
- 4 – Estudar por EIS a evolução do comportamento eletroquímico de amostras soldadas e anodizadas.
- 5 – Utilizar a espectroscopia de impedância eletroquímica local para distinguir a resistência à corrosão da camada anodizada produzida sobre as diferentes regiões de solda.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Liga de alumínio AA2024-T3, microestrutura e comportamento eletroquímico.

As ligas de alumínio da série 2XXX têm o Cu como principal elemento de liga, porém também contêm teores de outros elementos como o Mg e Mn (ASM, 1993), cujas propriedades são função da temperatura de envelhecimento (RINGER e HONO, 2000). Para o caso da liga 2024, a especificação T3 determina tratamentos de solubilização, trabalho a frio e envelhecimento até atingir as propriedades mecânicas requeridas (DE ASSIS, 2017). Esta liga é utilizada principalmente na indústria aeronáutica, na produção de diferentes partes da fuselagem (GUILLAUMIN & MANKOWSKI, 1998; QUEIROZ, MAGNANI, COSTA, & DE MELO 2008).

Trabalhos relacionados à microestrutura da liga 2024-T3 encontram-se na bibliografia (BOAG et al., 2009), onde destaca-se a presença de uma grande quantidade de intermetálicos (IMs), e se estabelece uma densidade média de 271.000 partículas/cm<sup>2</sup> que representa 2,83% da superfície total. Densidades próximas a esta (300.000) são reportadas em outros trabalhos (CHEN, GAO, & WEI, 1996).

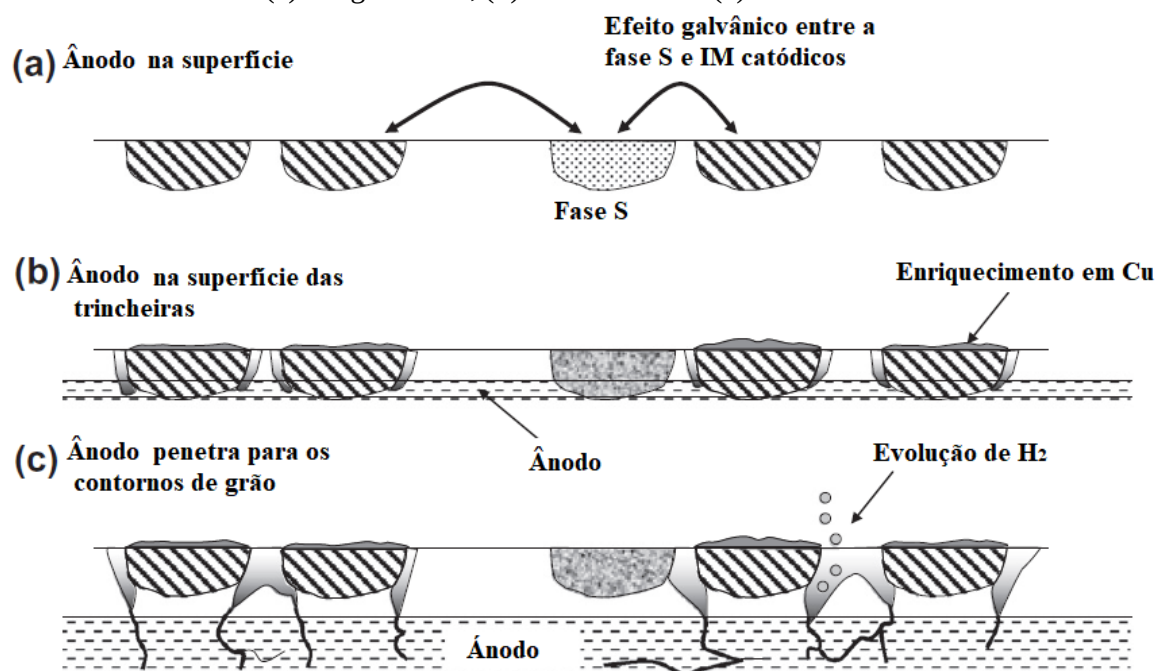
Uma análise detalhada de Boag et al. (2009) da microestrutura da liga 2024-T3 estabeleceu sete tipos de composições para os diferentes IMs. Estes autores verificaram uma tendência à aglomeração entre os IMs da fase S (Al<sub>2</sub>CuMg) e a fase  $\theta$  (Al<sub>2</sub>Cu), mas também destacaram que IMs da fase S podem encontrar-se em aglomerados com outros IMs como Al<sub>20</sub>(Cu, Fe, Mn)<sub>5</sub>Si e Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e Al<sub>10</sub>(Cu, Mg), sendo muito difícil encontrá-los de forma isolada. Da mesma forma, é definida uma zona livre de dispersóides ao redor dos aglomerados S/ $\theta$ . Guillaumin e Mankowski (1998) também estudaram essa zona, concluindo que se encontra ao redor da fase S e é anódica comparada com a matriz. A literatura (BIRBILIS & BUCHHEIT, 2005) define diferentes características eletroquímicas para os diversos tipos de IMs das ligas de alumínio, de forma que eles são suscetíveis à corrosão localizada. Assim, Abodi et al. (2012) indicam que o comportamento corrosivo é o resultado da atividade eletroquímica dos IMs.

Chen et al. (1996) classificam as partículas com teores de Al, Cu, Fe e Mn como catódicas, e aquelas com Al, Cu e Mg como anódicas em relação à matriz. Para o caso de partículas isoladas, Boag et al. (2010) estudaram o comportamento corrosivo delas em solução 0,1M NaCl, observando que o fenômeno começava com a perda de elementos de liga como o Mg na fase S (este processo traz como consequência a obtenção de fases remanescentes que se tornam catódicas pelo alto teor de Cu que apresentam), seguido da formação de “trincheiras” ao redor da fase S e os IM AlCuFeMn ou (Al,Cu)<sub>x</sub>(Fe,Mn)<sub>y</sub>Si. Para os aglomerados, Hughes et. al (2011) estabeleceram um modelo (Fig. 3.1) para o desenvolvimento do fenômeno corrosivo, onde (i) inicialmente ocorre um forte efeito galvânico nos aglomerados entre os IMs da fase S e os IMs catódicos (Fig. 3.1 (a)) no

qual se desenvolve a perda de elementos de liga e enriquecimento em Cu na fase S, se produzindo o remanescente da fase S também destacado por Boag et al. (2010) e, além do mais, ocorrendo precipitação de Cu nos outros IMs (Fig. 3.1 (b)), fato que traz como consequência uma mudança do ânodo da superfície para a base das trincheiras até que, no final, o ataque encontra um contorno de grão para o posterior desenvolvimento da corrosão intergranular (Fig. 3.1 (c)).

Como o fenômeno corrosivo tem uma grande influência dos IMs, a sua distribuição e a razão IMs anódicos/catódicos são estudadas na literatura (BOAG et al., 2009), onde é estabelecido como 40/60 e, do mesmo jeito, é destacado como os IMs catódicos não estão distribuídos uniformemente na matriz.

**Fig. 3.1:** Modelo de desenvolvimento da corrosão em aglomerados de IM para a liga 2024.  
(a) Estágio inicial, (b) intermediário e (c) final.



Fonte: Hughes et al. (2011)

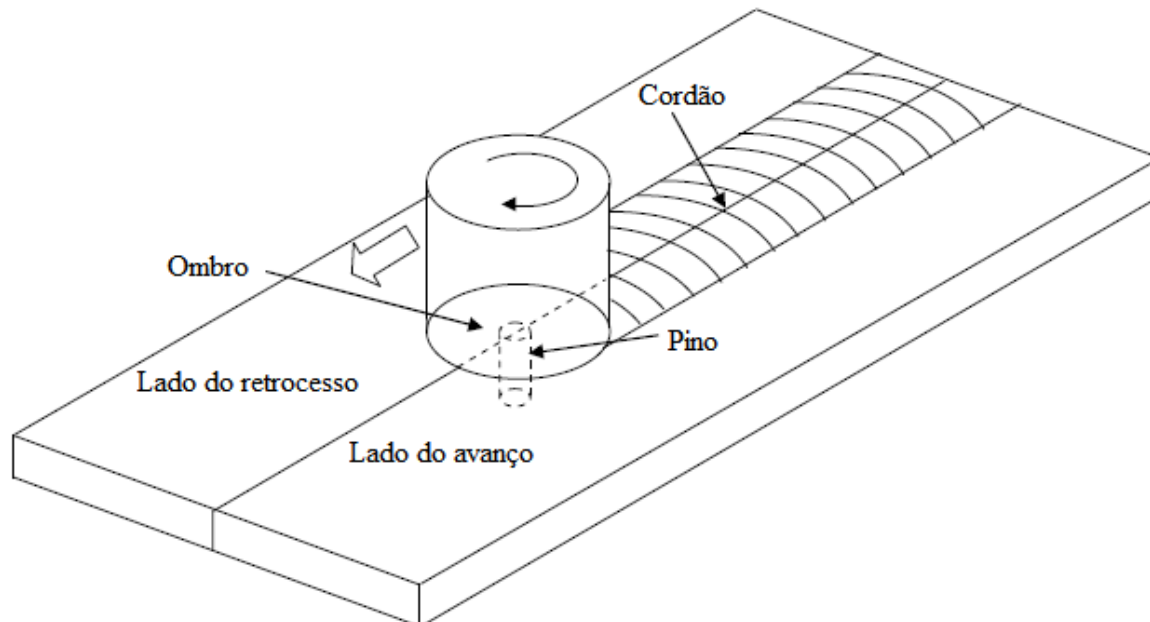
### 3.2. Soldagem por Fricção e Mistura

A soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding- FSW*) é uma técnica desenvolvida na década de 1990 pelo “*The Welding Institute*” que, na atualidade, se utiliza em indústrias como a aeronáutica, automotriz e naval para a junção de lâminas metálicas (majoritariamente das ligas de alumínio) e que exhibe grandes vantagens econômicas de forma geral tanto para as empresas (que economizam custos de energia, já que o processo é considerado *eco-friendly*) como para os usuários, dado que esta soldagem diminui o peso dos veículos ou aviões (GIBSON et al., 2014).

De forma resumida, neste processo insere-se uma ferramenta não consumível (que consta de um pino e um ombro) em movimento rotatório nas bordas das lâminas a serem soldadas, seguido da passagem da mesma pelo seu comprimento atingindo-se a solda do material (MISHA & MA, 2005). O calor causado pela fricção entre a rotação da ferramenta e o material base gera uma zona de material amolecido ao redor do pino. Este material é transportado pelo ombro e atravessa a linha de junção, produzindo uma camada de material extrudado que vai sendo depositado formando a solda sólida na parte posterior da ferramenta; é importante destacar que o material não atinge o seu ponto de fusão no processo, fato que faz impossível a aparição de problemas relacionados à resolidificação, como a formação de segundas fases, trincas ou fragilidade (THREADGILL, LEONARD, SHERCLIFF, & WITHERS, 2009).

A solda gerada por FSW tem dois lados diferentes que dependem se o fluxo de material for na mesma direção que o movimento de translação da ferramenta (chamado lado do avanço ou *advancing side* em inglês, será designado pela letra A) ou direções opostas (lado do retrocesso ou *retreating side*, designado pela letra R) (GUERRA, et al., 2002), lados que podem se observar na Fig. 3.2, e fazem que a junção apresente características assimétricas na transferência de calor, fluxo do material e de forma geral nas propriedades das diferentes zonas da solda (NANDAN, DEBROY & BHADSHIA, 2008).

**Fig. 3.2:** Esquema da soldagem por Fricção.

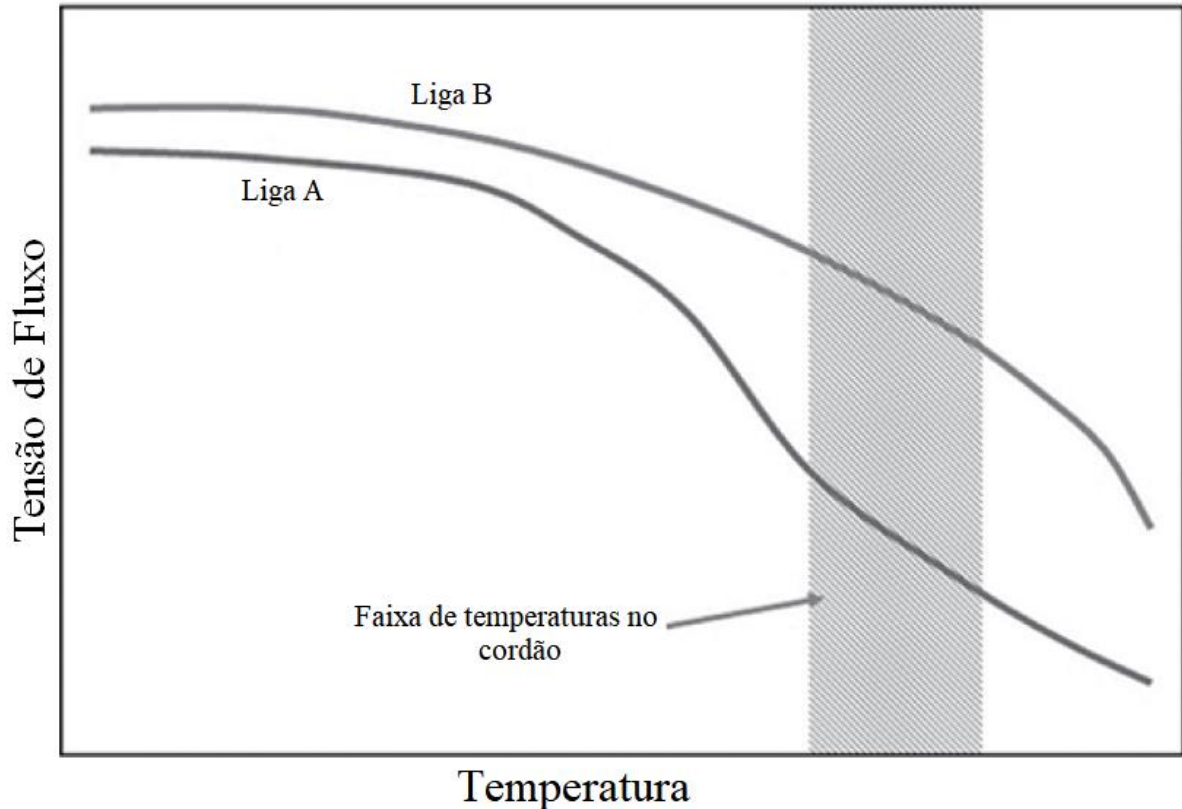


Fonte: Nandan et al. (2008.).

Para que a soldabilidade por FSW de um material seja boa, é necessário que o material flua na faixa de temperaturas atingidas durante o processo. Assim, no caso da Fig. 3.3 a melhor soldagem vai ser obtida naqueles materiais que, como a Liga A, apresentam uma maior queda na tensão de fluxo em função da temperatura (PHILLIPS,

2016), sendo a faixa importante aquela atingida no cordão de solda. O alumínio é um material que apresenta estas características, de forma que uma grande quantidade de trabalhos na literatura estuda as mudanças produzidas pela soldagem em características como microestrutura ou susceptibilidade à corrosão (JARIYABOON et al., 2006).

**Fig. 3.3:** Tensão de fluxo em função da temperatura para duas ligas diferentes.



Fonte: Phillips (2016).

Durante o processo da FSW de ligas de alumínio, são geradas quatro zonas diferentes macroscopicamente, as quais segundo a literatura (THREADGILL et al., 2009; JARIYABOON et al., 2006) são:

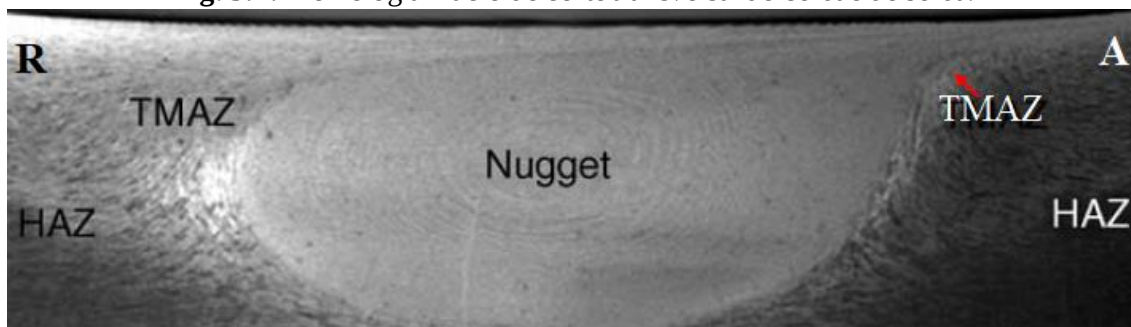
- Material não afetado ou metal base (*base metal* - BM): região do material que não é afetada nem pelo calor nem pela deformação plástica, conservando a sua microestrutura original após a junção.
- Zona afetada pelo calor (*Heat Affected Zone* - HAZ): é a zona que praticamente só sofre o efeito do calor na microestrutura e nas propriedades mecânicas, sendo que a deformação plástica é quase inexistente à luz do microscópio.
- Zona termomecanicamente afetada (*Thermomechanically-affected zone* - TMAZ): é a zona da junção onde o metal é deformado plasticamente pela passagem do ombro da ferramenta.
- Nugget ou zona de mistura: é a região mais central do cordão onde acontece um fenômeno de recristalização dinâmica por causa das altas temperaturas atingidas

pela deformação plástica gerada pela passagem do pino da ferramenta. Nesta zona se encontram uma série de grãos finos e equiaxiais.

### 3.2.1. Características microestruturais do cordão de solda e corrosão.

As diferentes zonas que se apresentam na FSW para ligas de alumínio manifestam a forma na qual o calor e/ou a deformação são distribuídos. Deste jeito, existem correlações entre os diferentes parâmetros de solda que se utilizam (como velocidade rotacional ou de deslocamento) e as diferentes microestruturas que são obtidas na soldagem (CAM & MISTIKOGLU, 2014). Macroscopicamente, a região transversal do cordão de solda exibe uma morfologia em forma de gota, como mostrado na Fig. 3.4, onde a interface entre o Nugget e a TMAZ é difusa no lado do retrocesso e bem definida no lado do avanço da ferramenta (destacado pela seta vermelha). Destaca-se que a forma da gota depende do ângulo entre a ferramenta de soldagem e as peças.

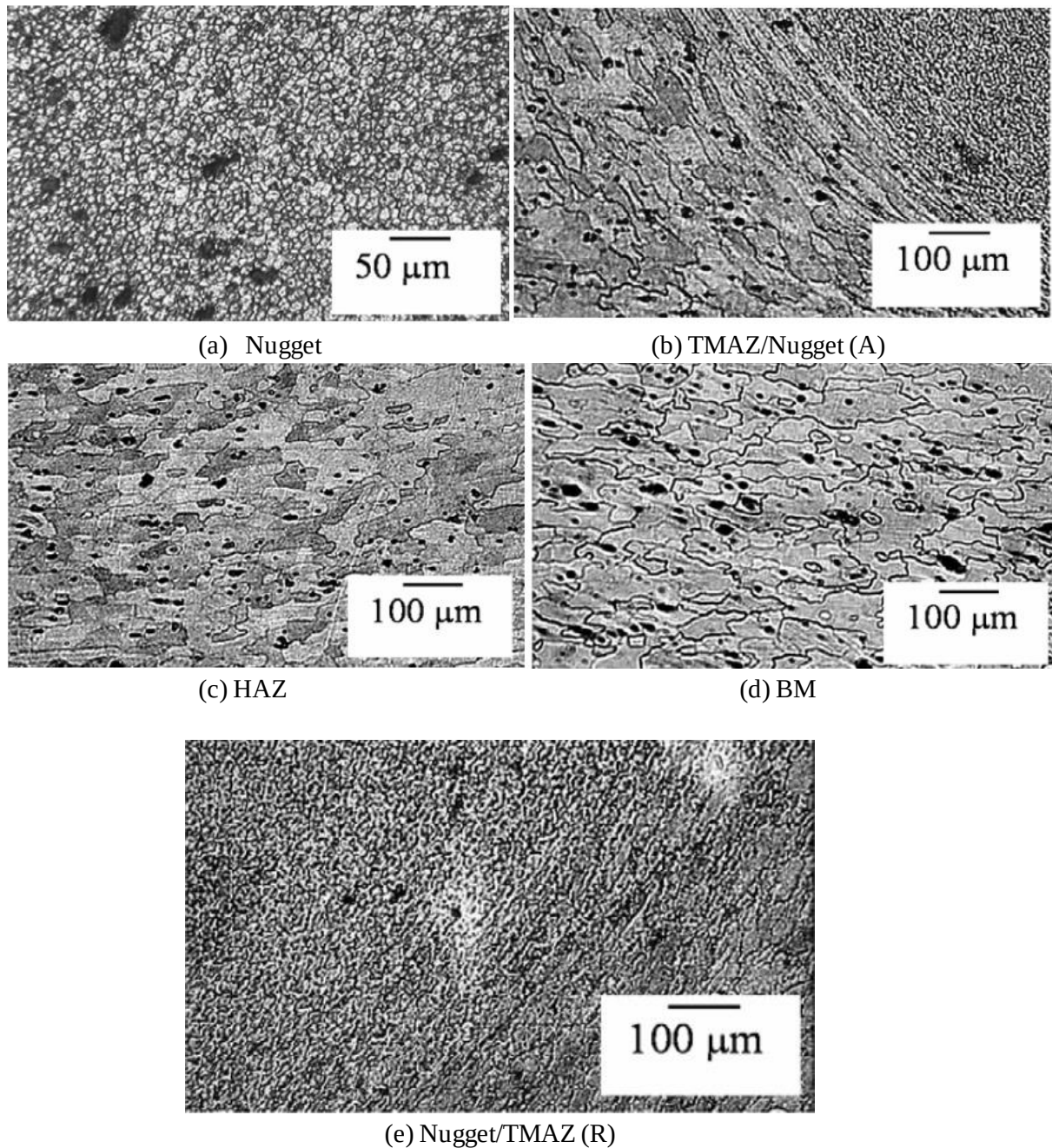
**Fig. 3.4:** Morfologia macro do corte transversal do cordão de solda.



Fonte: Mishra e Ma (2005).

Relacionado com o tamanho de grão após a FSW, a Fig. 3.5 revela a microestrutura da liga AA 2024-T351 após FSW. Diversos trabalhos concordam (BOUSQUET et al., 2011; JATA & SEMIATIN, 2000) que o menor tamanho de grão se apresenta no nugget (Fig. 3.5 (a)) pela recristalização dinâmica que ocorre nesta região após a soldagem, gerando uma microestrutura de grãos equiaxiais. Bousquet et al. (2011) destacaram que para o caso da TMAZ (parte inferior esquerda e inferior direita das Fig. 3.5 (b) e (e), respectivamente) estes grãos não mudam seu tamanho em relação ao BM, mas podem se apresentar deformados; além disso, a literatura (FONDA, BINGERT, & COLLIGAN, 2004) define que para o caso da liga 2195 de alumínio e lítio, nesta região os grãos mostram-se deformados para a frente no lado do avanço (Fig. 3.5.b) e para trás no lado do retrocesso (Fig. 3.5 (e)). Para o caso da HAZ (Fig. 3.5.c), nela a microestrutura exibe grãos do mesmo tamanho que o BM (Fig. 3.5.d) (BOUSQUET et al., 2011) com engrossamento dos diferentes precipitados e alargamento da zona livre de precipitados (*precipitate free zone*- PFZ) nos contornos de grão por causa do aquecimento (MISHRA e MA, 2005).

**Fig. 3.5:** Microestrutura das diferentes regiões do cordão de solda (FSW) da liga 2024-T351 (a) Nugget, (b) TMAZ/Nugget (A), (c) HAZ, (d) BM e (e) Nugget/TMAZ (R).

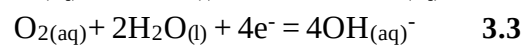
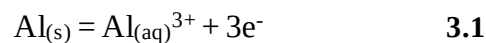


Fonte: Jariyaboon et al. (2006)

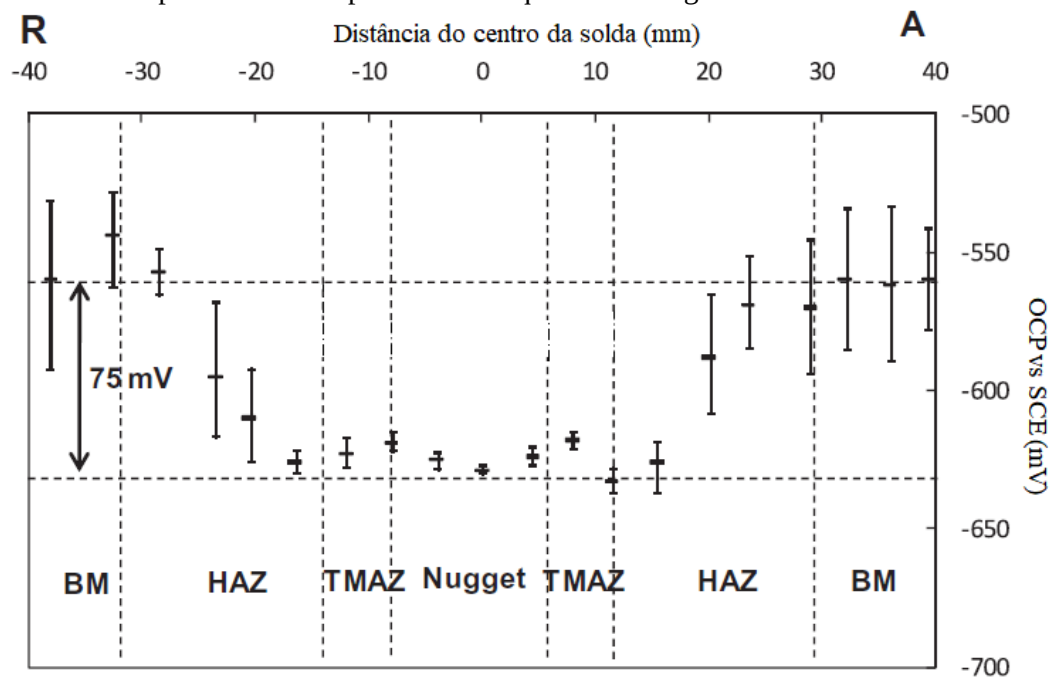
Assim como a morfologia dos grãos muda ao longo do cordão de solda, as propriedades eletroquímicas também não são constantes. Bousquet et al. (2011) observaram variações no Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential*- OCP) nas diferentes regiões, que para o caso da liga AA2024-T3 em solução NaCl 0,06M é apresentado na Fig. 3.6, a qual destaca uma diferença de potencial de 75mV entre o BM e o nugget e, portanto, indicando que as mudanças da microestrutura influenciam as propriedades eletroquímicas do material. Jariyaboon et al. (2006) estudaram como os diferentes parâmetros da FSW definem qual zona tem maior suscetibilidade à corrosão



na liga AA2024-T351; um dos ensaios que realizaram foi a visualização com gel (Fig. 3.7), onde as cores amarelo/ laranja indicaram regiões ácidas correspondentes aos sítios anódicos de dissolução de alumínio (Equação 3.1) e posterior hidrólise destes íons (Equação 3.2) e as superfícies verdes escuras indicaram sítios catódicos de redução de oxigênio (Equação 3.3), ensaio com o qual destacaram que quanto menor a velocidade rotacional (rpm), maior a corrosão no nugget e pequenas partes do HAZ, enquanto que para maiores velocidades rotacionais, ocorre ao contrário: maior corrosão na HAZ e só em pequenas partes do nugget. Para estes cenários, os autores (JARIYABOON et al., 2006) atribuíram a mudança na zona do ataque ao equilíbrio entre as reatividades anódicas e catódicas no cordão de solda, causado pela sensibilização dos contornos de grão.

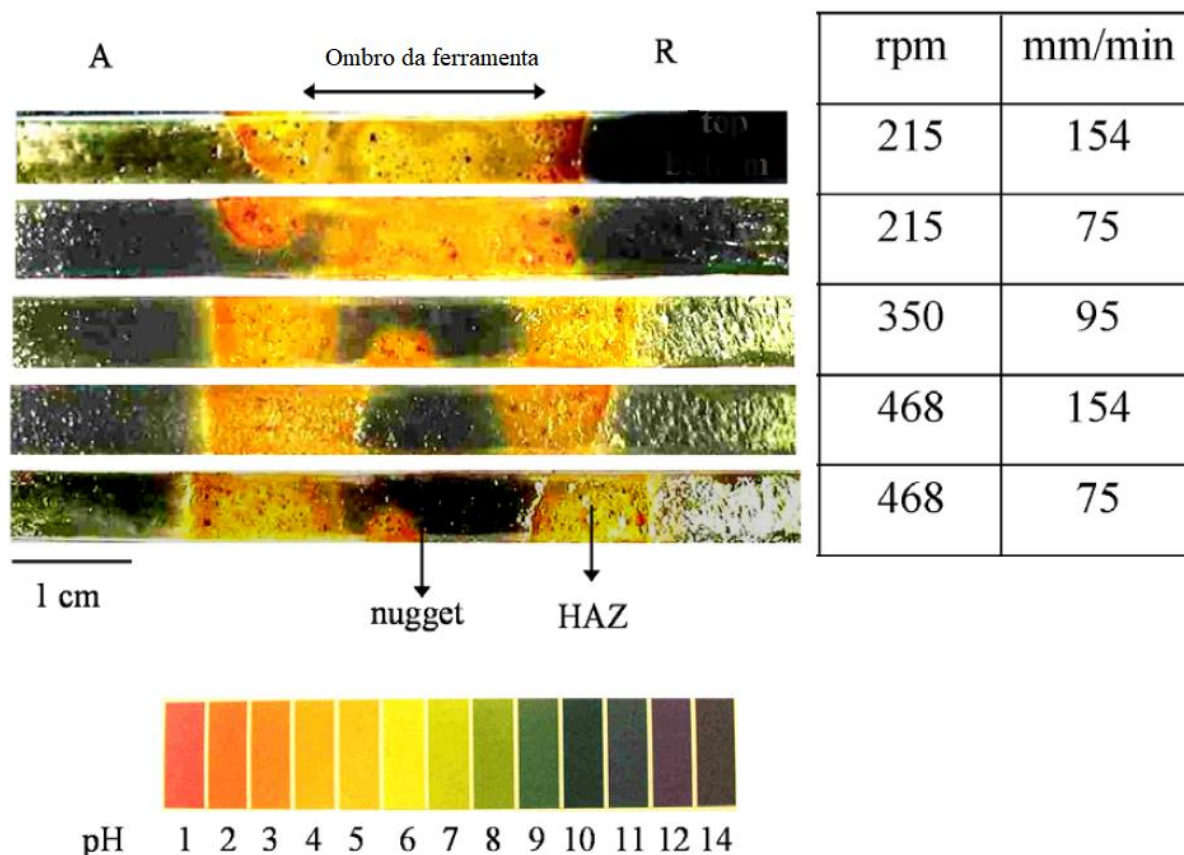


**Fig. 3.6:** Potenciais padrões das diferentes zonas no cordão de solda da liga 2024-T3 soldada por FSW. No topo direito e esquerdo da imagem é indicado o lado.



Fonte: Bousquet et al. (2011)

**Fig. 3.7:** Visualização com gel da seção transversal da liga AA2024-T351 soldada por FSW para diferentes velocidades rotacionais (rpm) e deslocamento (mm/min).



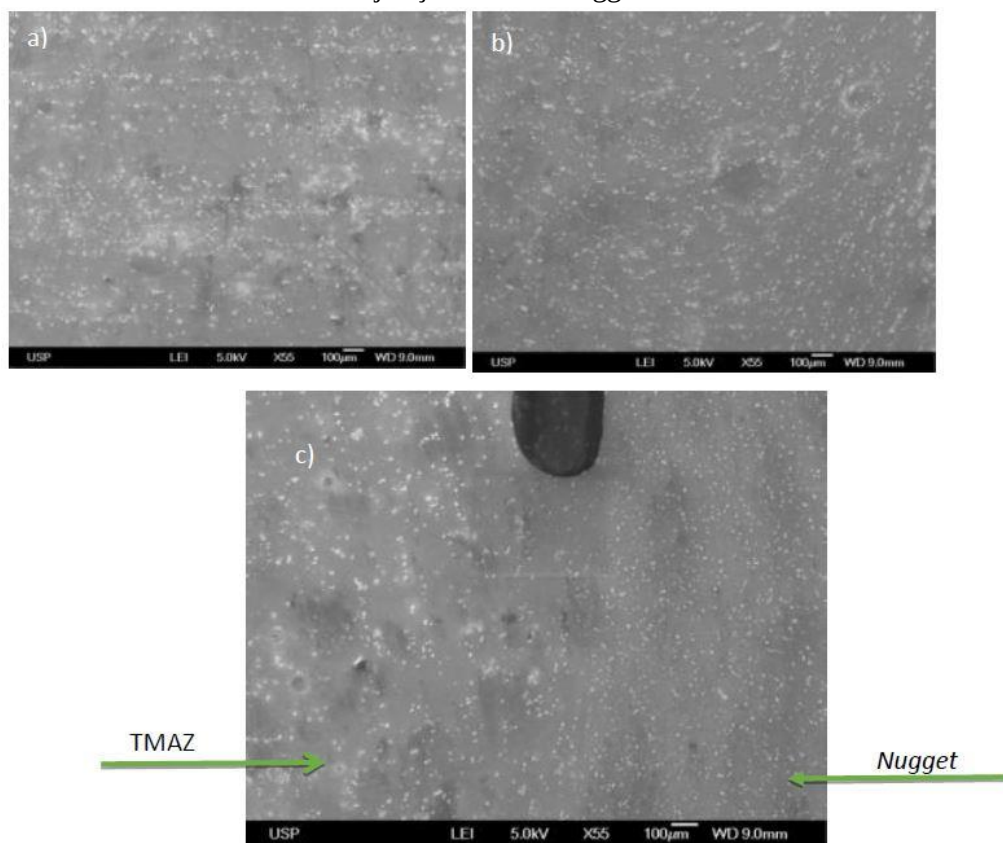
Fonte: Jariyaboon et al. (2006).

As características da liga AA2024-T3 soldada por FSW foram estudadas previamente (ASSIS, 2017; SUTTON et al., 2002). Assim, Assis (2017) fez no seu trabalho uma caracterização da superfície do cordão de solda, onde observou primeiramente por MEV (Fig. 3.8) a distribuição dos IMs no BM, nugget e TMAZ. A forma da superfície do BM é mostrada na Fig. 3.8 (a), a qual apresenta a região que não sofreu o efeito da soldagem. Para o caso do nugget (Fig. 3.8 (b)), os IMs apresentam o menor tamanho do cordão de solda (fato que a autora atribuiu à fratura mecânica pela passagem da ferramenta) e estão dispostos de acordo com a rotação do pino. Para a TMAZ (Fig. 3.8 (c)) foi estabelecido que a morfologia das partículas é parecida à apresentada no BM, já que a deformação é apenas imposta pela pressão do ombro e não ocorre fratura dos IMs presentes (ASSIS, 2017). Porém, Queiroz et al. (2019) determinaram que a fragmentação dos IMs ocorre inclusive na TMAZ, mas é maior na TMAZ-A se comparada com a TMAZ-R pelo fato da ferramenta se encontrar com material não amolecido no primeiro lado, de forma que tanto o perfil térmico como a deformação são maiores. Da mesma forma, Assis (2017) estabeleceu uma analogia para a identificação do tipo de IM, onde para o caso do BM aqueles IM com morfologia irregular (e de forma geral, maior tamanho) foram relacionados aos IMs com teores Al-Cu-Fe-Mn-Si e os



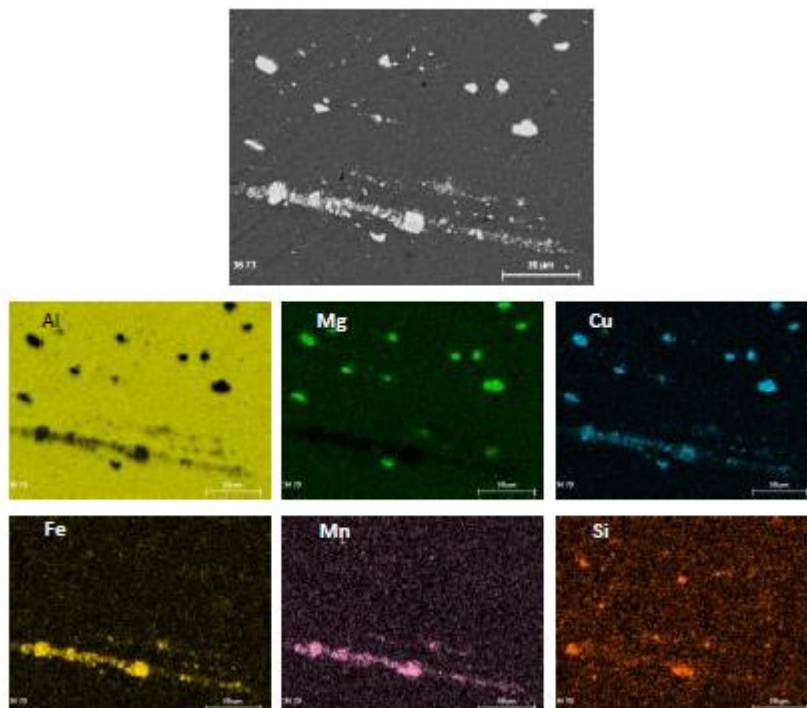
demais, com forma arredondada e regular, foram identificados como fase S; para as regiões onde a matriz é deformada pela passagem da ferramenta como o nugget, os IMs que exibem morfologias fraturadas são aqueles com teores Al-Cu-Fe-Mn-Si, como comprovado por mapeamento por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Fig. 3.9). Porém, Boag et al. (2009) estabelecem que divisões morfológicas como sugeridas por Assis (2017) não devem ser utilizadas, já que em alguns casos as diferenças entre a fase S e  $\theta$  não são perceptíveis e, além do mais, essa classificação serve apenas para distinguir os IMs  $\text{Al}_{20}(\text{CuMnFe})_5\text{Si}$  dos demais.

**Fig. 3.8:** Micrografias por MEV da superfície da liga AA2024-T3 no (a)BM, (b) Nugget e (c) junção TMAZ/Nugget.



Fonte: De Assis (2017).

**Fig. 3.9:** Região do nugget por MEV com mapeamento para Al, Mg, Cu, Fe, Mn e Si.

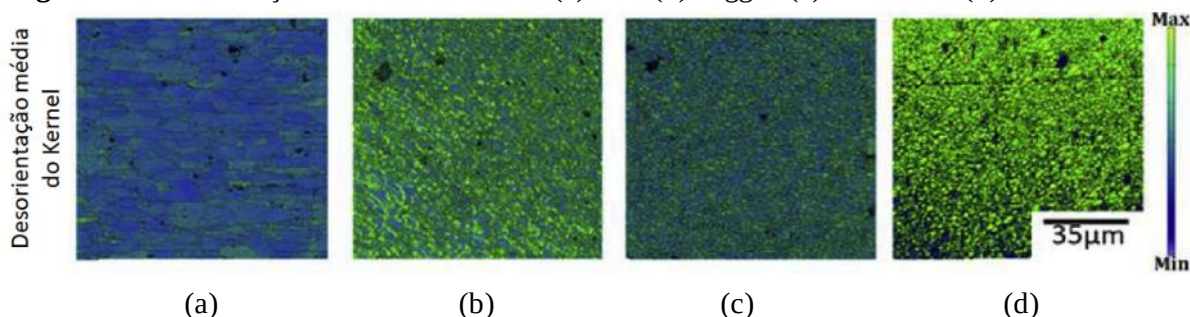


Fonte: Assis (2017)

A soldagem por FSW da liga AA2024-T3 também foi estudada por Queiroz et al. (2019), onde foi destacado como a quantidade de energia armazenada (relacionada com a densidade de discordâncias nos grãos) muda para as diferentes zonas de FSW. Assim, a Fig. 3.10 destaca como no BM (Fig. 3.10 (a)) a média é mínima quando comparada com as outras regiões do cordão de solda (Fig. 3.10 (b), (c) e (d)), destacando-se o efeito mecânico gerado sobre os grãos na soldagem. Estas heterogeneidades na densidade de defeitos no interior de cada grão são relevantes para o estudo do processo corrosivo da liga AA2024-T3, já que após o início causado pela perda de elementos de liga e formação de trincheiras, o fenômeno se desenvolve em direções preferenciais como os contornos de grão de alta energia (ZHANG et al., 2019; ZHOU et al., 2012). Desta forma, segundo Zhou et al. (2012) a propagação da corrosão intergranular ocorre pela formação de frentes corrosivas onde são produzidos íons de alumínio que logo são hidrolisados, se acidificando o eletrólito rico em  $\text{Cl}^-$ , o qual garante as condições para se manter o ataque (mesmo fora da zona de influência dos IMs da fase S). À vista disso, Zhang et al. (2019) estabeleceram que os grãos de maior energia armazenada têm um maior potencial de eletrodo quando comparado com aqueles onde a quantidade de defeitos é menor, o qual foi relacionado com maiores teores de Cu em solução sólida nesses grãos mais deformados por causa das discordâncias serem sítios de nucleação preferencial; porém, os autores (ZHANG et al., 2019) definiram que a causa dos contornos de grão de maior energia serem sítios mais suscetíveis à corrosão intergranular não é só relativo ao efeito galvânico gerado pelo maior potencial de eletrodo, também existe um efeito de instabilidade termodinâmica por causa destes grãos terem uma maior densidade de

discordâncias, fato que tem uma grande influência no desenvolvimento do ataque corrosivo. Na literatura (ZHOU et al., 2012) é destacado como este fenômeno se espalha em todas as direções no interior do substrato base.

**Fig. 3.10:** Desorientação média de Kernel no (a) BM, (b) Nugget, (c) TMAZ-A e (d) TMAZ-R.



Fonte: Queiroz et al. (2019)

Ensaios para avaliar a resistência à corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW foram realizados anteriormente (ASSIS, 2017; QUEIROZ et al., 2019). Assim, Assis (2017) destacou como para amostras apenas polidas em solução de NaCl 0,7 M contendo ágar-ágar, o ataque começou na fronteira HAZ/TMAZ (A) (zonas que apresentaram uma menor impedância eletroquímica quando comparadas com as outras) depois se estendendo para todas as áreas do cordão de solda, enquanto que Queiroz et al. (2019) concluíram que para amostras lixadas em papel abrasivo desde 120 até 2500 e posteriormente polidas a região mais suscetível à corrosão é a TMAZ-R por causa desta zona ter uma maior quantidade de aglomerados de IMs ricos em Cu. Igualmente, Assis (2017) também realizou o ensaio de corrosão intergranular estabelecido pela norma ASTM G110, destacando como o ataque é maior nas TMAZ e HAZ (A/R), sendo que apresentava maiores profundidades nas zonas do lado do avanço, enquanto que no nugget não se verificou o desenvolvimento do ataque e, para o BM a superfície conservou a sua integridade após a finalização do ensaio. A autora (ASSIS, 2017) relacionou seus resultados com a maior frequência de nano precipitados em contornos de grãos que observou por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) na TMAZ e HAZ, de forma que estas últimas são menos resistentes à corrosão.

### 3.3 ANODIZAÇÃO

No ambiente, na superfície do alumínio é formada uma camada de óxido de 2-3 nm de espessura por causa da alta afinidade deste metal pelo oxigênio. Estes filmes protegem o metal de oxidação adicional e outorgam-lhe resistência à corrosão. A anodização é um processo que procura melhorar as características destas camadas de óxido natural, e assim conferir melhores propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste.

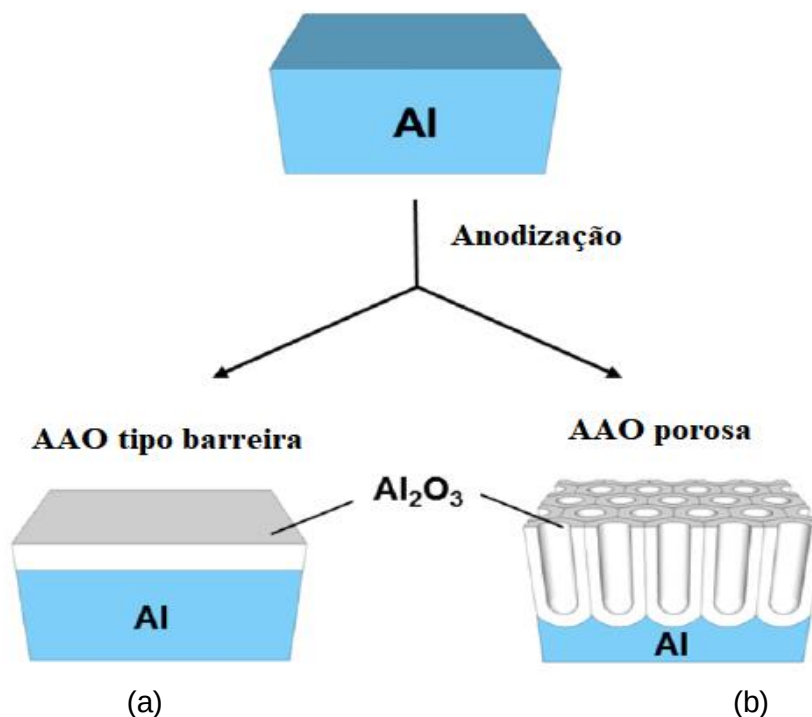
A primeira patente deste processo foi introduzida no ano 1911 pelo francês Saint-Martin, que propôs um processo de anodização em um meio sulfúrico que continha sulfato de ferro. Desde 1923 outros processos têm sido desenvolvidos, como a anodização

crômica, patenteada por Bengough e Stewart em 1923 para a proteção de aeroplanos, ou a anodização sulfúrica, patenteada por Gower e O'Brien em 1937. Este tratamento de superfície consiste no crescimento de camadas de óxido cuja estrutura e propriedades são diferentes daquelas que são apresentadas nas camadas naturais do óxido de alumínio e é utilizado para decorar produtos, proteger contra intempéries ou melhorar a aderência de revestimentos orgânicos.

No processo de anodização, o alumínio representa o ânodo na célula eletrolítica. O óxido de alumínio anódico (*anodic aluminum oxide* -AAO) pode ser formado com duas morfologias: tipo barreira ou porosa (LEE e PARK, 2014). O tipo de camada anódica de óxido depende de muitos fatores, mas o mais importante é o eletrólito (DIGGLE, DOWNIE, & GOULDING, 1969).

Diggle et al. (1969) mostram que as camadas tipo barreira crescem se o óxido que se forma é completamente insolúvel no eletrólito do tratamento, o qual ocorre em soluções com pH entre 5-7, como o ácido bórico neutro ou borato de amônia. Caso contrário, ocorre o cenário onde o óxido se forma em eletrólitos onde a solubilidade é pequena (como os ácidos sulfúrico ou fosfórico), obtendo-se assim camadas porosas. Estes tipos de camadas são apresentados na Fig. 3.11, onde é destacado que cada tipo mostra características diferentes e, além do mais, a camada porosa apresenta uma camada barreira no fundo de cada poro (LEE & PARK, 2014).

**Fig. 3.11:** Tipos de óxido anódico de alumínio, (a) tipo barreira e (b) poroso.



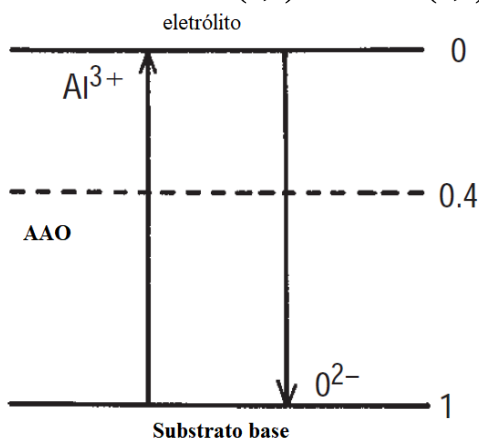
Fonte: Lee e Park (2014).

A anodização que resulta em uma camada porosa recebe grande atenção comercial por causa das suas características protetoras, as quais outorgam ao material propriedades como boa dureza e resistência tanto à corrosão como à abrasão (LEE e PARK, 2014), em conjunto com uma boa aderência para galvanoplastia ou pintura (caso os produtos anodizados devam ser pintados). O AAO poroso tem uma fina camada de óxido em contato com o alumínio seguido de um filme de óxido poroso formado por nanoporos, onde, para o caso do Al puro, cada nanoporo cilíndrico representa uma célula alinhada perpendicularmente à superfície; dependendo das condições, estes poros podem ter densidades entre  $10^8$ - $10^{10}$  poros  $\text{cm}^{-2}$  e diâmetros entre 10-400 nm (LEE e PARK (2014)). Thompson et al. (1999) mostram que em alumínio de alta pureza desenvolve-se um arranjo de estruturas hexagonais, conhecidas como *honeycomb*, com poros centrais, e que esta morfologia simples da camada de óxido frequentemente se perde na anodização das ligas de alumínio por causa da influência de elementos de liga e dos IMs presentes na microestrutura destes materiais, colocando como exemplo as ligas de alumínio 2XXX ricas em Cu que mostram a morfologia e integridade do filme afetada devido à formação de vazios na camada.

### 3.3.1. Mecanismos de formação e crescimento das camadas de óxido.

O óxido de alumínio é um mau condutor eletrônico, portanto o transporte da carga na AAO ocorre por meio de mobilidade dos íons (GUADAGNIN, 2017). A formação das camadas porosas começa com a formação de um filme tipo barreira (DIGGLE et al., 1969). Como a mobilidade iônica é o principal mecanismo de transporte de cargas, para altas intensidades de campo elétrico, a camada vai crescer enquanto as correntes iônicas fluírem (DIGGLE, et al., 1969). Nessas correntes, os íons são cátions  $\text{Al}^{3+}$  e ânions que contêm oxigênio como  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  (LEE & PARK, 2014; THOMPSON et al., 1987). Para altas eficiências, com perdas insignificantes de íons  $\text{Al}^{3+}$ , forma-se uma camada como a que é apresentada na Fig. 3.12, onde a mobilidade catiônica representa 40% da corrente e a aniônica os 60% restantes.

**Fig. 3.12:** Diagrama que revela o crescimento do filme barreira para altas eficiências. A linha tracejada representa a posição de um marcador imóvel separando os filmes formados pela mobilidade catiônica (0,4) e aniônica (0,6).

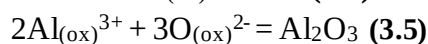
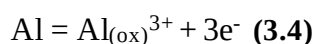


Fonte: Thompson et al. (1999)

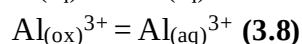
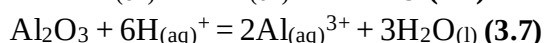
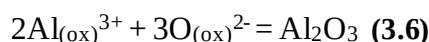
Dependendo da eficiência da corrente iônica, a formação do óxido ocorre só em uma ou nas duas interfaces. Thompson et al. (1999) estabeleceram que para altas eficiências de corrente, íons  $\text{Al}^{3+}$  saem e  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  ingressam através do filme de óxido pré-existente, se formando a camada protetora na interface metal/ óxido e óxido/eletrolito. Se essa eficiência for baixa, ocorre a ejeção do  $\text{Al}^{3+}$  na interface óxido/ eletrólito, só se formando alumina na interface metal/ óxido, o qual é definido como a condição para a formação de filmes porosos anódicos em condições estáveis por Thompson et al. (1987).

Lee e Park (2014) propuseram que durante a anodização ocorrem as seguintes reações (Equações 3.4-3.9):

(i) Na interface metal/ óxido



(ii) Na interface óxido/ eletrólito

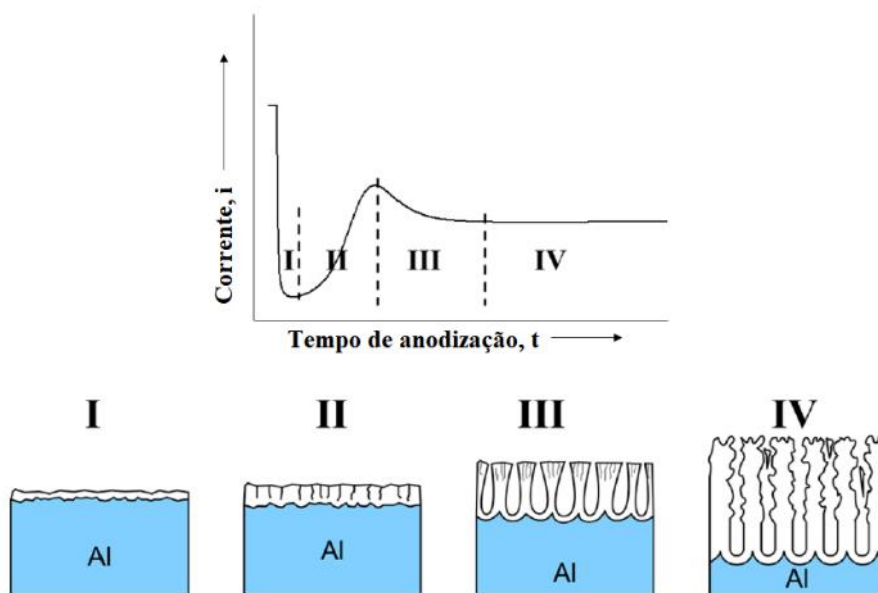


As Equações 3.5 e 3.6 representam a formação da camada de óxido nas duas interfaces, a Equação 3.7 apresenta a dissolução da alumina anódica, a Equação 3.8 mostra a ejeção dos íons de alumínio para o eletrólito e a Equação 3.9 descreve a dissolução heterolítica das moléculas de água, a qual provê os ânions de oxigênio à interface metal/ óxido.

Para a obtenção de camadas porosas de forma potencioestática, Lee e Park (2014) apresentaram a Fig. 3.13 para correlacionar a forma da curva da corrente em função do tempo com as diferentes etapas para a formação da camada porosa. Assim, quando um potencial anódico constante é aplicado, inicia a etapa de formação do filme protetor (Estágio I), onde é observada uma diminuição na corrente por causa de um incremento da resistência, fato relacionado com o espessamento da camada barreira inicial. No valor de corrente mínimo, começa o estágio II de nucleação dos poros, levando a um novo aumento da corrente. A literatura (LI, ZHANG, & METZGER, 1998) sugere que estes poros nucleiam nas regiões onde o óxido é mais fino, o qual favorece reações de dissolução por ser o campo elétrico máximo. Esta maior intensidade também é mencionada por Thompson et al. (1987), porém eles destacam que isso se deve à debilidade das ligações Al-O nessas zonas, gerando-se assim a dissolução e posterior formação de poros. Após este máximo, a diminuição na corrente é explicada pelo fato de que nem todos os poros nucleados na etapa II conseguem progredir e pela coalescência entre poros vizinhos para a formação de poros dominantes (estágio III) (LI et al., 1998).

Finalmente, no estágio IV é atingida uma corrente constante onde ocorre um rearranjo gradual de poros até o campo elétrico através da camada barreira ser igual para todos (LOSIC & SANTOS, 2015).

**Fig. 3.13:** Gráfico da corrente em função do tempo de anodização em condições potencioestáticas e os diferentes estágios destacados na curva.



Fonte: Lee e Park (2014).

### 3.3.2. Estrutura da AAO em ligas de alumínio

Para a anodização das ligas de alumínio, Thompson et al. (1999) destacam que pode ocorrer a geração de oxigênio gasoso durante a formação dos filmes porosos, assim como também destacamento da camada. Os autores (THOMPSON et al., 1999) estabelecem que para algumas ligas primeiro ocorre o enriquecimento superficial de elementos de liga até o nível necessário para sua oxidação e consequente incorporação de cátions destes elementos na AAO, fato também verificado no trabalho de Garcia-Vergara et al. (2006) na anodização em ácido fosfórico de uma liga de alumínio com diferentes teores de Cu. Desta forma, a literatura (CURIONI et al., 2008; CURIONI et al., 2009) destaca como para a anodização da liga AA2024-T3 a formação de pequenas quantidades de óxido de Cu na AAO pode ter relação com a formação de bolhas de oxigênio pela natureza semicondutora deste material, sendo que a formação deste gás pode terminar em processos cíclicos de formação- destruição da camada anódica, seguida da criação de uma nova camada com a penetração do eletrólito nestes defeitos, o que produz uma estrutura irregular (GARCIA-VERGARA et al., 2006).

Além da morfologia irregular causada possivelmente pelo Cu, os IMs da microestrutura da liga AA2024 também influenciam a forma final da AAO, seja formando cavidades na superfície pela dissolução preferencial de alguns deles (CURIONI et al.,



2008) ou bloqueando o crescimento do filme anódico (SON et al., 2009). Desta forma, Curioni et al. (2008) destacaram como a dissolução da maioria das partículas da segunda fase ocorre para potenciais maiores de 4V em banho de ácido sulfúrico, sendo que uma cavidade é formada no sítio original do IM. Para o caso do impedimento do desenvolvimento do filme anódico, Son et al. (2009) destacaram como na anodização da liga AA2024 em banho de ácido sulfúrico existiam IMs com teores de Si e Fe que não são oxidados totalmente e permanecem na superfície anodizada gerando uma área sem o óxido protetor entre o IM e a matriz anodizada. Desta maneira, tratamentos prévios de diminuição do tamanho destas partículas foram associados com melhoras nas resistências à corrosão por causa de uma melhor homogeneidade da camada (SON et al., 2009). O bloqueio do crescimento da AAO já tinha sido sugerido anteriormente em outros trabalhos para diferentes ligas de alumínio (FRATILA-APACHITEI et al., 2004).

Por causa dessa influência dos IMs na estrutura e microestrutura da AAO, tratamentos prévios à anodização são sugeridos para diminuir a quantidade de defeitos e, além do mais, ativar a superfície antes do processo (GUADAGNIN, 2017). Assim sendo, neste trabalho foi utilizado o procedimento descrito por Guadagnin (2017) onde foi obtida a maior remoção de partículas de segunda fase para a liga AA2524, o qual consiste inicialmente em um ataque alcalino em solução de NaOH e posteriormente um ataque com solução ácida comercial Turco ®.

#### 3.4. Anodização de regiões soldadas por FSW

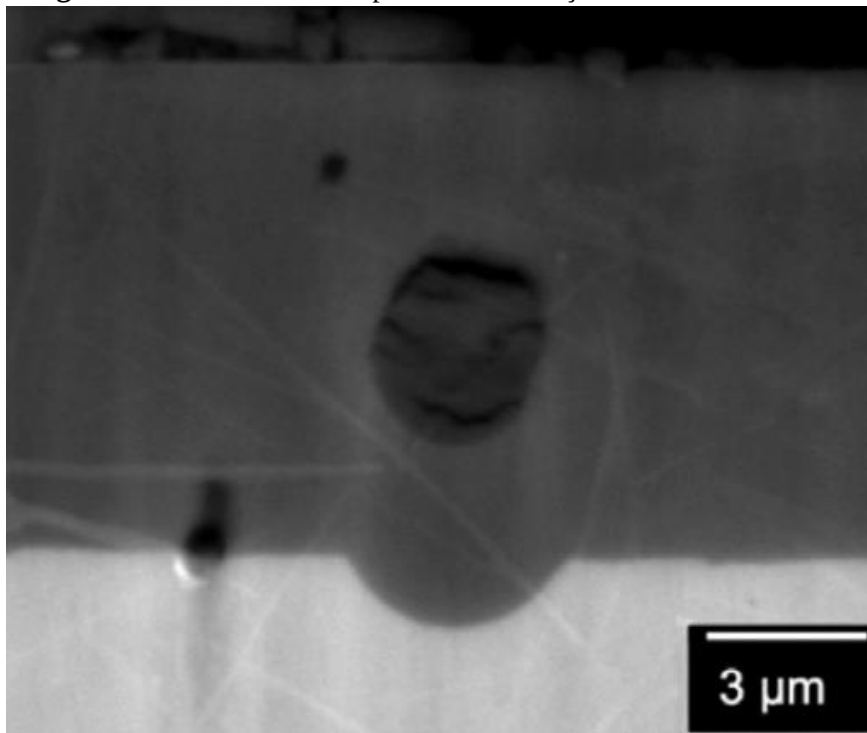
Na literatura são poucos os trabalhos que analisam a estrutura das camadas de óxido anódico nas diferentes regiões da solda que são gerados após a junção por FSW. Assim, Dick, Knörnschild e Dick (2017) analisaram a anodização em eletrólito 15% wt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com densidade de corrente constante (14 mA.cm<sup>-2</sup>) por 25 min na junção de lâminas da liga AA7050 soldadas por FSW, onde foi observada uma variação da espessura do filme poroso ao longo da região da solda, destacando-se camadas aproximadamente 25% mais espessas na TMAZ e na HAZ em comparação com o BM, enquanto no nugget as camadas apresentaram uma espessura 25% menor (também em comparação com a camada do BM), sugerindo-se assim que a espessura da camada anódica é função da densidade e distribuição dos precipitados no substrato. Esta mudança na espessura do filme anódico também foi destacada por Donatus et al. (2018) na anodização da liga AA2198-T851 soldada por FSW em eletrólito 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, onde os autores sugeriram que por causa do perfil térmico que é desenvolvido nesta soldagem, a densidade de um determinado precipitado com teores de Li apresentava variações nas diferentes regiões da solda, de forma que o teor de Li em solução sólida no substrato era maior nas zonas onde a densidade do precipitado fosse menor. Assim, aquelas zonas com maiores teores deste elemento em solução sólida como o nugget apresentaram a maior espessura quando comparadas com outras regiões de menor teor de Li em solução sólida, como o BM (DONATUS et al., 2018).

Também relacionado com características da seção transversal da AAO, Dick et al. (2017) destacaram a presença de vazios de menor contraste cuja composição foi a mesma



que o óxido ao redor (Fig. 3.14). Assim sendo, os autores argumentaram que o material no interior destas regiões devia ser uma alumina mais permeável causada pela dissolução seletiva de IMs com teores de Cu e Fe do substrato base para a liga AA7050.

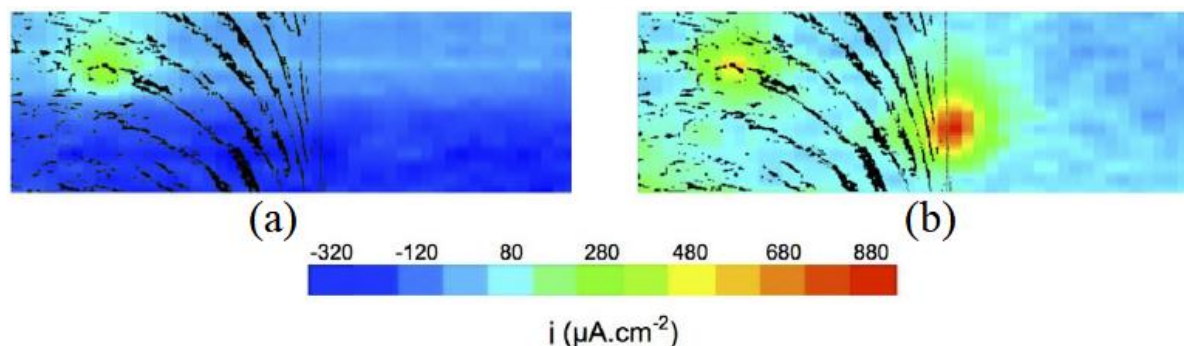
**Fig. 3.14:** Vazio de alumina permeável na seção transversal da AAO.



Fonte: Dick et al. (2017)

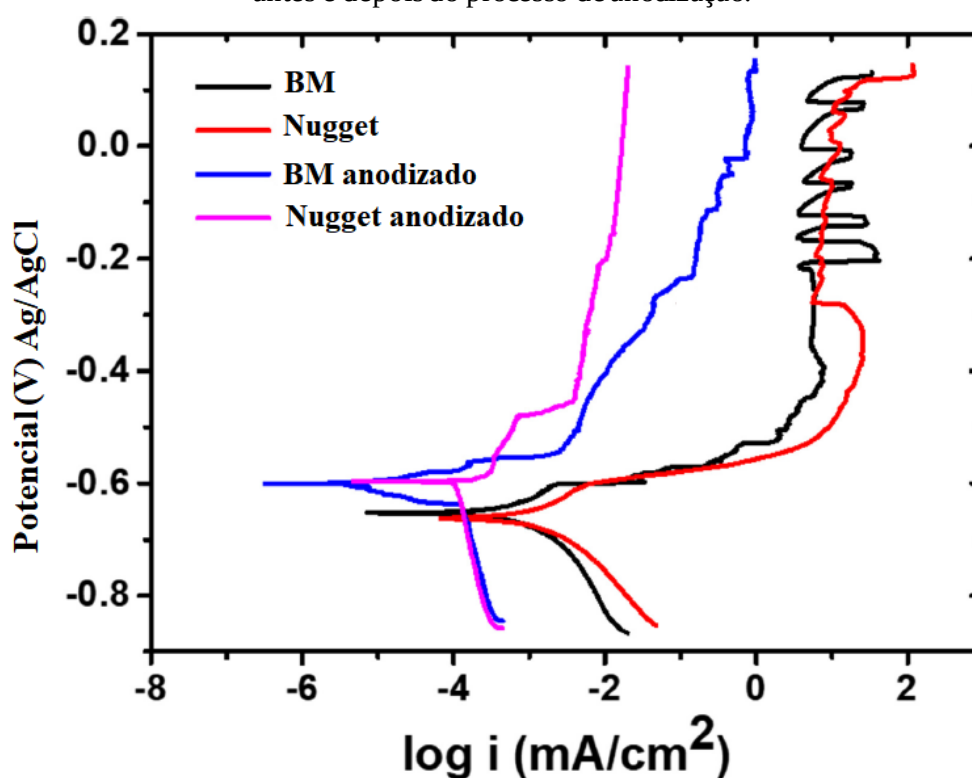
Relacionado com a resistência à corrosão de ligas de alumínio soldadas e anodizadas, Dick et al. (2017) estudaram o desenvolvimento de pites em solução 0,1M NaCl, onde se observou como o primeiro pite nucleou no nugget (de menor espessura de filme poroso) como mostrado na Fig. 3.15 (a), seguido do desenvolvimento de outro pite na fronteira TMAZ/HAZ (A) (Fig. 3.15 (b)), de forma que os autores relacionaram a susceptibilidade à corrosão com a espessura do filme anódico. Para comparar a resistência à corrosão do material antes e depois do processo de anodização, Donatus et al. (2018) destacaram uma queda de pelo menos 1 década logarítmica na densidade de corrente (icorr) para amostras soldadas e anodizadas quando comparadas com amostras apenas soldadas em curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl acidificada com HCl (Fig. 3.16).

**Fig. 3.15:** Imagens geradas pela Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (*Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET)) da densidade de corrente para (a) 2h e (b) 2,5 h para polarizações anódicas de -390 mV/SHE em eletrólito 0,1M NaCl.



Fonte: Dick et al. (2016).

**Fig. 3.16:** Curvas de polarização potenciodinâmicas do BM e Nugget em solução de 3,5% NaCl antes e depois do processo de anodização.



Fonte: Donatus et al. (2018).

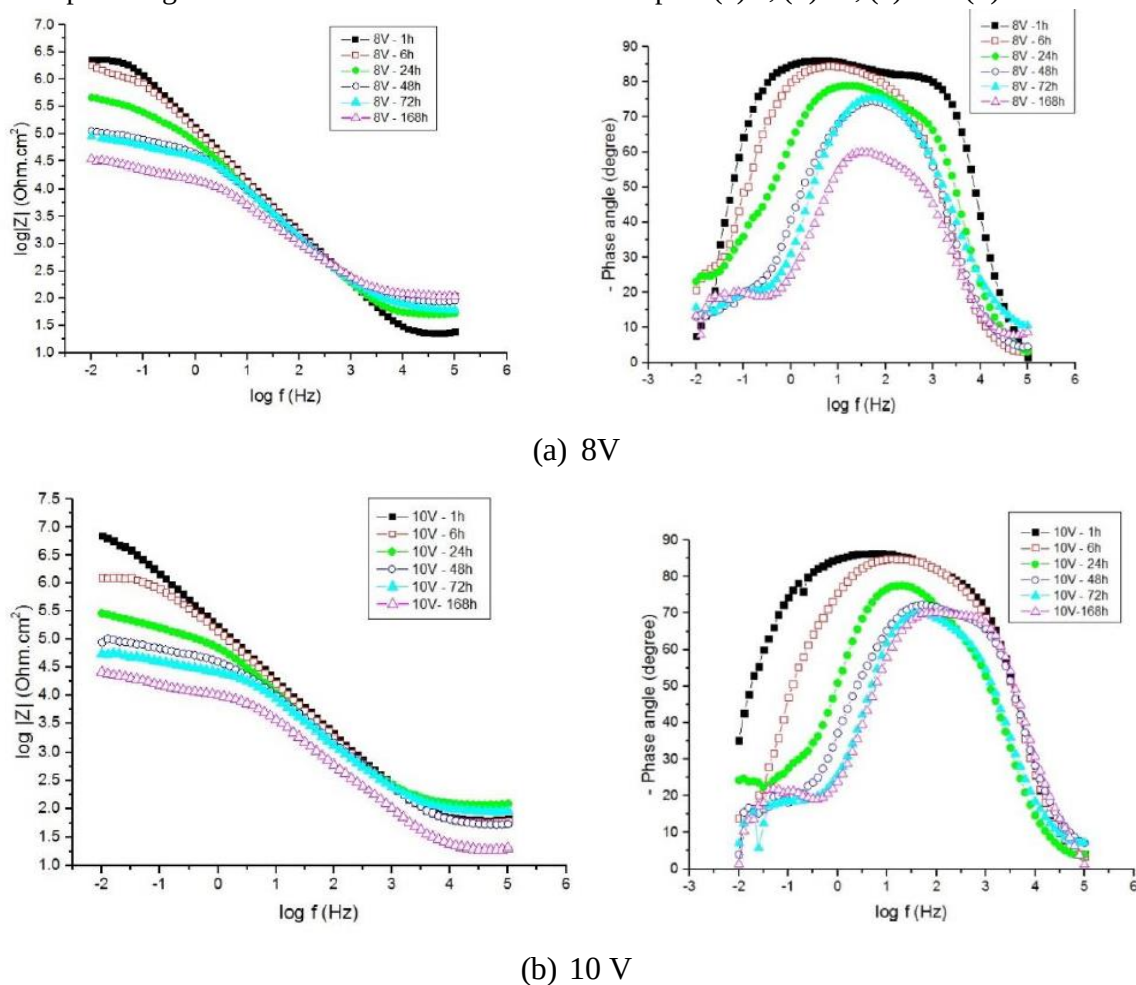
3.5. Ajuste com Circuitos Equivalentes (CE) de diagramas obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

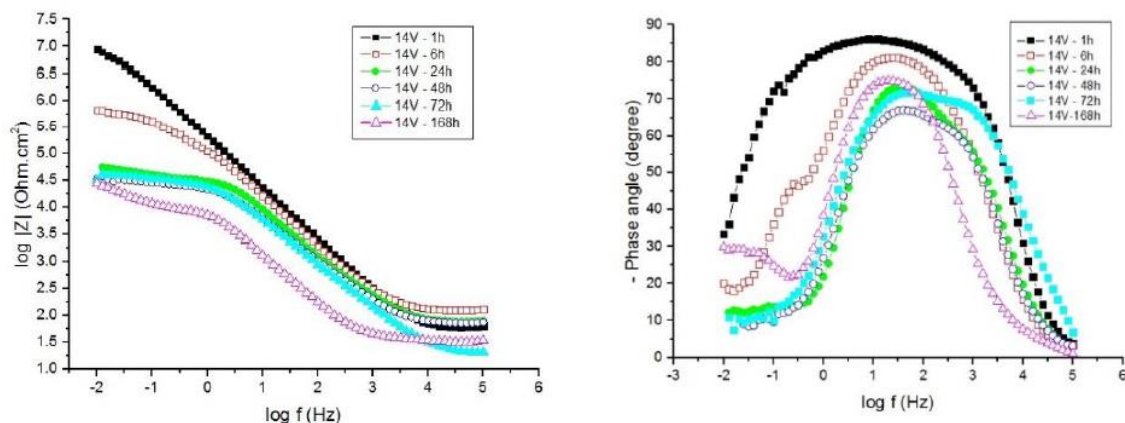
A EIS tem sido utilizada para caracterizar o comportamento do alumínio e as suas ligas anodizadas (BOISIER et al., 2008; GUADAGNING et al., 2017; MOUTARLIER, GIGANDET, NORMAND & PAGETTI, 2005). Na análise dos resultados experimentais,

os diagramas são ajustados com circuitos equivalentes constituídos por resistências e capacitores em série ou em paralelo, os quais são associados a um modelo físico da camada, permitindo investigar a sua evolução (ZHAO et al., 2005).

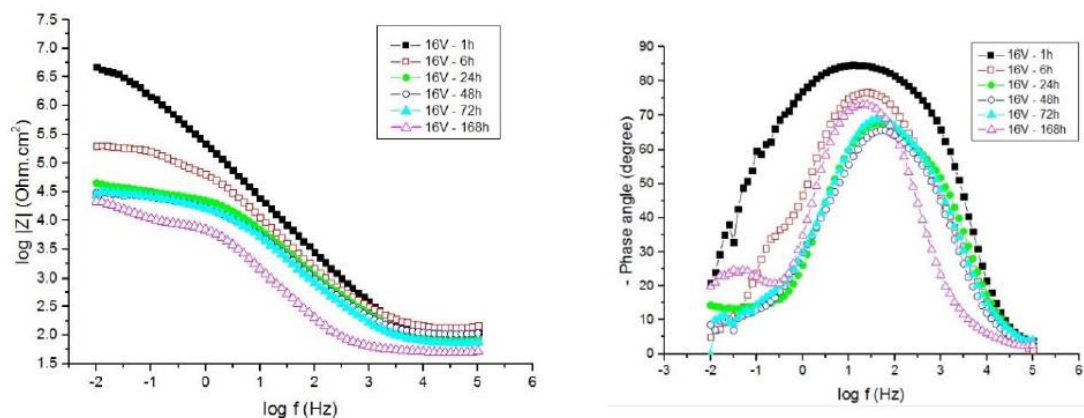
Assim sendo, Guadagnin (2017) estudou por EIS o efeito de diferentes voltagens na anodização da liga AA2524 em banho de ácido tartárico- sulfúrico (TSA) sem selagem. Para isto, foram analisados diagramas de Bode obtidos para 168 horas de imersão por EIS em eletrólito 0,1 M NaCl (Fig. 3.17) para 8, 10, 14 e 16 V, respectivamente. Foi destacado: (i) quedas de mais de duas décadas logarítmicas no módulo da impedância após o período de imersão para todas as voltagens de anodização, (ii) diagramas de Bode (ângulo de fase) que apresentaram duas constantes de tempo desde o início, sendo que as vezes estas não estiveram muito bem separadas ou representadas por distribuições largas de ângulos de fases (Fig. 3.17 (a), curva preta) e (iii) menores quedas no módulo da impedância para as amostras anodizadas em menores voltagens.

**Fig. 3.17:** Diagramas de Bode para diferentes tempos de imersão em eletrólito NaCl 0,1 M para a liga AA2524 anodizada em banho de TSA para (a) 8, (b) 10, (c) 14 e (d) 16 V.





(c) 14 V

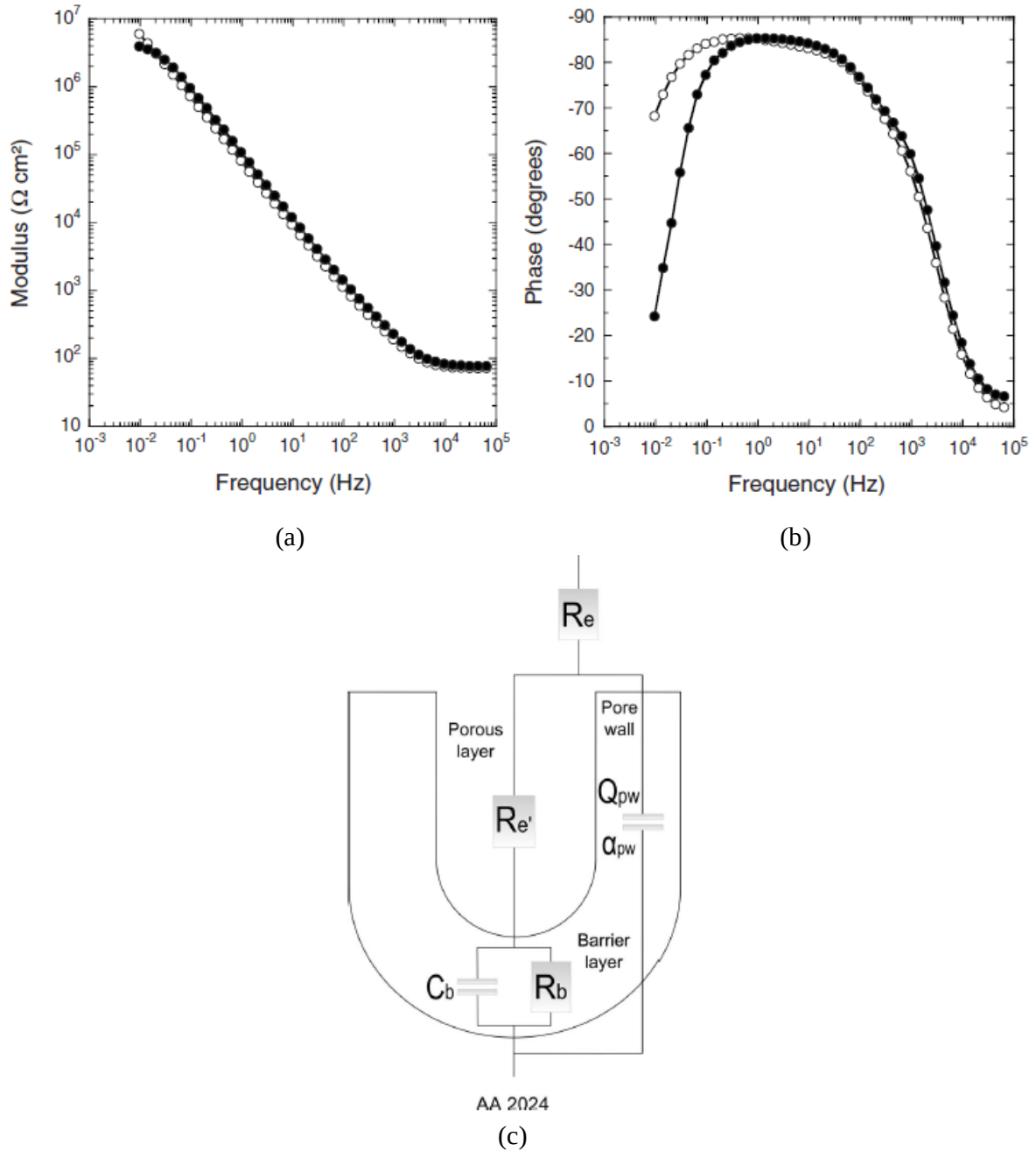


(d) 16 V

Fonte: Guadagnin (2017)

Para o caso da liga AA2024 anodizada, a literatura (BOISIER, PÉBÈRE, DRUZ, VILLATTE, & SUEL, 2008; MOUTARLIER et al., 2005) apresenta diagramas de Bode e utiliza CE para avaliar parâmetros relacionados à resistência à corrosão do material. Desta forma, Boasier et al. (2008) estudaram com EIS o comportamento de lâminas da liga 2024-T3 anodizadas em banhos de ácido sulfúrico e TSA (sem selagem) para um tempo total de imersão de 2 horas em solução 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtendo-se os diagramas de Bode da Fig. 3.18 (a) e (b) (os pontos brancos são anodizados em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pretos em TSA), onde foi destacada a presença de duas constantes de tempo sem separação que, posteriormente, foram ajustadas com o circuito da Fig. 3.18 (c), onde Re e Re' são a resistência do eletrólito e a resistência do eletrólito no interior dos poros, Qpw é a capacitância associada a parede dos poros e Cb e Rb são a capacitância e resistência relacionadas à camada barreira, respectivamente. Os autores (BOISIER et al., 2008) destacaram como a Rb apresentou valores quase 3 vezes maiores para a amostra anodizada em banho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se comparadas com TSA, sugerindo-se como causa um possível efeito nas propriedades dielétricas desta camada causadas pela presença do ácido tartárico. Além do mais, as capacitâncias obtidas foram utilizadas para calcular a espessura da camada barreira (21 e 25 nm para TSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente).

**Fig. 3.18:** Diagramas de Bode obtidos após 2 horas de imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M para amostras da liga AA2024-T3 anodizadas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pontos brancos) e TSA (pretos). (a) Módulo, (b) fase e (c) CE utilizado para o ajuste com modelo físico da interface.

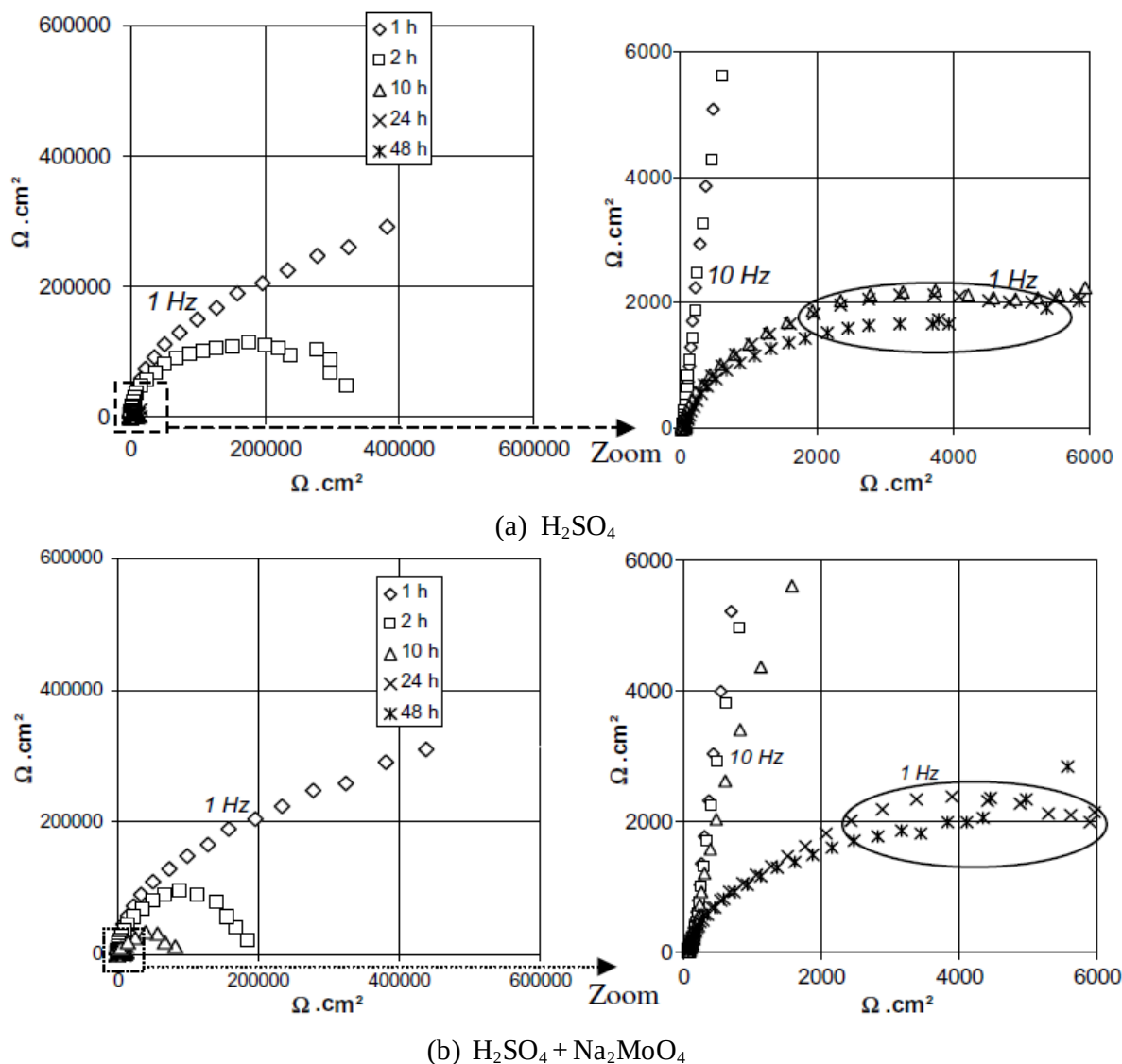


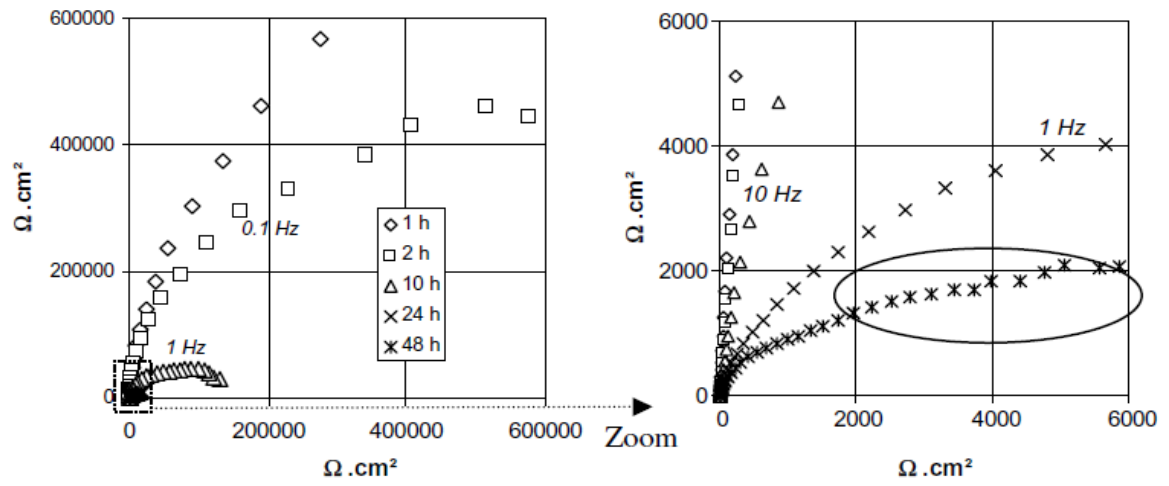
Fonte: Boisier et al. (2008)

Moutarlier et al. (2005) estudaram o efeito da adição de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  em banhos de anodização de ácido sulfúrico para a liga AA2024-T3 (sem selagem). Para isto, foram analisados os diagramas de Nyquist (Fig. 3.19) obtidos para diferentes tempos de imersão (1, 2, 10, 24 e 48 horas) em solução  $\text{NaCl}$  5% wt para banhos de anodização de apenas ácido sulfúrico (Fig. 3.19 (a)),  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$  (Fig. 3.19 (b)) e  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$  (Fig. 3.19 (c)). Estes diagramas foram ajustados com um CE de apenas uma constante de tempo cujos elementos foram a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) e uma capacitância e resistência associadas à camada barreira ( $C_b$  e  $R_b$ , respectivamente), onde

foi destacado como: (i) a Rb da AAO formada no banho com permanganato foi a maior para 1 hora de imersão, onde foi sugerido como talvez esse íon poderia incrementar a espessura da camada barreira e, dessa forma, apresentar uma maior resistência à penetração do eletrólito e (ii) de forma geral, foram observados aumentos nos valores da Cb com o tempo de imersão, o qual foi atribuído à degradação dessas camadas barreiras e redução da sua espessura.

**Fig. 3.19:** Diagramas de Nyquist para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 5% wt. da liga AA2024-T3 anodizada em banho de: (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$  e (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ .





(c)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$   
 Fonte: Moutarlier et al. (2005).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para este trabalho se utilizaram amostras da liga AA2024-T3 de 1,7mm de espessura fornecidas pela Embraer, a qual encontrou-se na condição soldada. A composição química desta liga é apresentada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Composição nominal da liga 2024.

| Elemento | Al | Cu      | Si      | Fe  | Mg      | Mn      | Cr  | Zn   | Ti   | Outros |
|----------|----|---------|---------|-----|---------|---------|-----|------|------|--------|
| %wt.     | -  | 3,9-5,0 | 0,5-1,2 | 0,7 | 0,2-0,8 | 0,4-1,2 | 0,1 | 0,25 | 0,15 | 0,15   |

**Fonte:** (ASTM METALS HANDBOOK, 1990)

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Caracterização do substrato base

Para a caracterização microestrutural, as amostras soldadas foram lixadas com discos abrasivos de SiC na seguinte sequência: #600, 800 e 1200 ou apenas com a lixa #1200 (para evitar apagar as linhas formadas na soldagem). Posteriormente, as amostras foram polidas com suspensão de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e com solução de sílica 0,05  $\mu\text{m}$ , seguido de um ataque anódico eletroquímico em solução 1,75% (v/v)  $\text{HBF}_4$  por 3 minutos com uma diferença de potencial de 20V, onde foi utilizado como contra eletrodo alumínio de pureza comercial. No final, a microestrutura das diferentes regiões obtidas por FSW na liga AA2024-T3 foram observadas com microscópio de luz polarizada ZEISS AX10.

Para a caracterização do substrato base por MEV, as amostras foram lixadas na sequência 600, 800 e 1200 e posteriormente polidas novamente com a suspensão de diamante de 3  $\mu\text{m}$ . Finalmente, as micrografias foram obtidas com o FEI Inspect F50 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

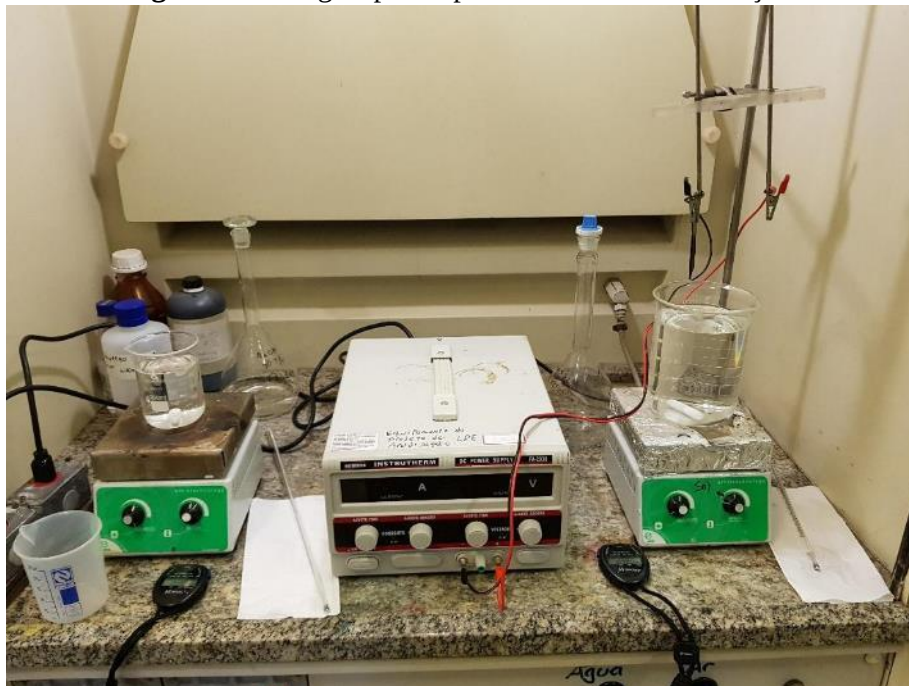
#### 4.2.2 Etapas da anodização

As etapas de anodização que se utilizaram neste trabalho foram as mesmas empregadas por Prada (2019), onde não foi realizado nenhum lixamento prévio da superfície. Assim, antes do início da anodização, foi realizada uma sequência de tratamentos prévios que, segundo Guadagnin (2017), garante a melhor qualidade na camada de óxido anódico que se forma na superfície da amostra. O primeiro passo foi um desengraxe em banho ultrassônico com acetona por 10 minutos, seguido de um ataque alcalino em solução de NaOH (40 g/L) com agitação por 30 segundos a 40 °C e finalmente um ataque com solução ácida comercial Turco® por 15 segundos na temperatura ambiente. Destaca-se que após cada uma das etapas destes tratamentos as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com jato de ar quente.



O processo de anodização foi feito em banho de ácido tartárico sulfúrico (TSA) de composição 40 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 80 g/L  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  por um tempo de 20 minutos em uma temperatura de  $37 \pm 0,5$  °C com potencial constante de 14V. A montagem de anodização é apresentada na Fig. 4.1, onde foram utilizadas: uma fonte de tensão Instrutherm modelo FA-2030A, uma placa controladora de temperatura Ethiktechnology modelo 114-1, um termômetro de meio grau centígrado de precisão e uma chapa de chumbo, a qual foi empregada como contra eletrodo.

**Fig. 4.1:** Montagem para o procedimento de anodização.



#### 4.2.3 Caracterização da camada anódica

Para a caracterização das amostras anodizadas foram obtidas micrografias com o equipamento de MEV disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo. Para a caracterização da seção transversal, foi realizado um corte longitudinal em uma amostra anodizada, a qual foi embutida em baquelite, lixada com papel abrasivo de SiC #1200 e posteriormente polida com suspensão de diamante de 3  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.4 Ensaio de visualização com gel do processo de corrosão

Para a preparação do gel foi utilizada uma solução com 3,5 g de NaCl em 100 ml de água deionizada ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), 3 g de ágar-ágar e 7 ml de indicador universal de pH. No ensaio foi utilizada uma amostra de dimensões padronizadas, de forma que as imagens obtidas com o microscópio óptico ZEISS Stemi 2000-C (este equipamento também foi utilizado nos ensaios de imersão) mostraram toda a região de solda. O procedimento de preparação do ensaio encontra-se a seguir:

1. Colocação das quantidades indicadas de ágar-ágar, NaCl e água deionizada em um béquer. Agitar e aquecer até 100 °C.
2. Adição do indicador universal.
3. Disposição de uma camada fina de solução em uma placa de Petri.
4. Se posicionou a amostra.
5. Finalmente, adição da solução até recobrir toda a superfície.

Este procedimento foi utilizado em amostras da liga AA2024-T3 soldadas tanto na condição anodizada como sem anodizar. Para as amostras sem camada anódica, estas foram lixadas com papel abrasivo de SiC #1200 (sem apagar as linhas do cordão) antes do início do ensaio, procedimento que também foi utilizado nos ensaios de imersão.

#### 4.2.5. Ensaio de imersão

Foi utilizado uma solução de NaCl 0,1 M como eletrólito. O ensaio foi realizado em apenas uma amostra.

#### 4.2.6. Ensaio de Corrosão Intergranular

Foi utilizado o procedimento descrito na norma ASTM G110 para um tempo total de 20 horas de imersão. Para isto, foi preparada uma solução denominada na norma de *Etching cleaner*, cuja composição foi 472,5 ml de água deionizada, 25 ml de ácido nítrico (65%) e 2,5 ml de ácido fluorídrico (48%). Para a solução de imersão, foram utilizadas 28,5 g de NaCl e 5 ml de peróxido de hidrogênio (40%), os quais foram diluídos em 500 ml de água deionizada. Os passos do ensaio foram:

- (i) Imersão por 1 minuto no *etching cleaner* à 93 °C e posterior lavagem com água deionizada.
- (ii) Imersão por 1 minuto em HNO<sub>3</sub> (65%), lavagem com água deionizada e secagem com jato de ar quente.
- (iii) Finalmente, as amostras foram colocadas na solução de imersão por um tempo total de 20 horas.

Após o ensaio, as amostras foram enxaguadas com água deionizada, lixadas com papel abrasivo de SiC #1200, polidas com suspensão de diamante de 3 µm e as imagens da seção transversal foram obtidas com um microscópio óptico Olympus 60M. O peso do material não foi registrado.

#### 4.2.7 Ensaio eletroquímicos

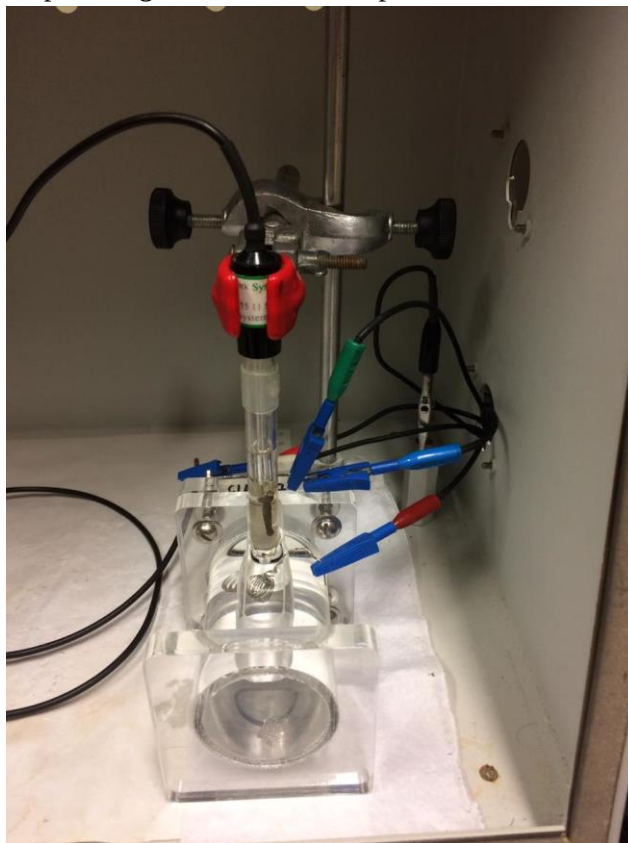
Para a obtenção dos dados experimentais, foi utilizado um potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry Instruments reference 600+ e um potenciostato/galvanostato AMETEK VersaSTAT 3F, disponíveis no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de

São Paulo. Nas montagens experimentais se utilizou como contra eletrodo um fio de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl sat).

A avaliação da resistência à corrosão das amostras anodizadas foi feita por ensaios de EIS em todo o cordão de solda em recipientes de acrílico de área  $3,14 \text{ cm}^2$  com solução NaCl 0,1 M, cuja montagem experimental é apresentada na Fig. 4.2 (a). Os experimentos se realizaram em uma gaiola de Faraday para uma amplitude de perturbação de 15 mV na faixa de frequências 100 kHz - 10 mHz, onde foram tomados 7 pontos por década logarítmica. Foram registrados diagramas após 4h, 24h e 48h de imersão.

Para as medições do OCP em cada região das amostras da liga AA2024-T3 soldada e anodizada, se utilizou uma solução de 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM NaCl em uma microcélula de área  $0,035 \text{ cm}^2$  (Fig. 4.2 (b)). Antes do início do ensaio, as amostras foram colocadas em solução NaCl 0,1 M por 30 minutos para ativar a superfície; estes ensaios tiveram duração de 1 hora.

**Fig. 4.2:** Células utilizadas para: (a) EIS global e (b) célula utilizada para a obtenção do OCP de cada região para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.



(a) Célula EIS global



(b) Medição OCP local

Para a avaliação da resistência à corrosão nas diferentes regiões da solda de uma amostra soldada e anodizada e outra soldada e sem anodizar (sem nenhum tratamento prévio de superfície), ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Local (*Local Electrochemical Impedance Spectroscopy* -LEIS) foram utilizados no modo de mapeamento (*Local Electrochemical Impedance Mapping*-LEIM), os quais foram desenvolvidos utilizando o sistema Ametek VS-Leis em conjunto com o software VerScan. Neste estudo foi analisada uma área de 45 mm<sup>2</sup>, onde o cordão de solda foi incluído. Os dados experimentais se obtiveram em apenas uma frequência (5 Hz), uma amplitude de perturbação de 30 mV e passos de 0,2 mm. O eletrólito de imersão foi o mesmo que se utilizou na medição do OCP (0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl). Como destacado na literatura (QUEIROZ et al., 2019), frequências como 5 Hz são utilizadas para avaliar a contribuição da corrosão localizada à impedância total, já que esses parâmetros só podem ser analisados nas faixas de baixa frequência (JORCIN, ARAGON, MERLATTI & PÉBÈRE, 2006). A amostra anodizada foi colocada previamente em solução NaCl 0,1 M para a ativação da superfície e os mapas por LEIM foram obtidos para tempos de: 15 minutos, 6, 12 e 24 horas; após o primeiro dia de imersão, o mapa foi adquirido apenas uma vez a cada 24 horas por um período de imersão de 7 dias. Na amostra na condição sem anodizar, os diagramas foram obtidos para tempos de imersão de 6, 12 e 24 horas.

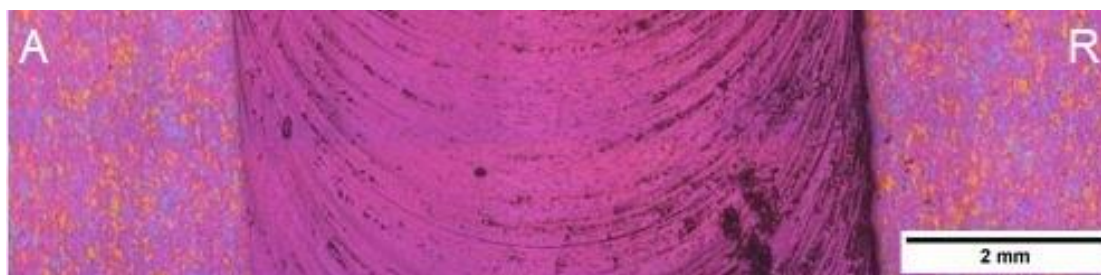
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA 2024-T3 SOLDADA POR FSW

#### 5.1.1. Caracterização por microscopia óptica de luz polarizada de amostras

Na Fig. 5.1 são apresentadas micrografias obtidas em luz polarizada após ataque eletroquímico em solução de  $\text{HBF}_4$  (1,75%) a 20 V para uma amostra apenas lixada com papel abrasivo #1200 (sem apagar linhas do cordão) e outra lixada na sequência #600, #800 e #1200, respectivamente. Para o caso da Fig. 5.1 (a), se destaca como são visíveis apenas os grãos na HAZ nos dois lados do cordão de solda. Para a amostra onde foram apagadas as linhas do cordão (Fig. 5.1 (b)) se destaca como nas TMAZ (A/R) a morfologia dos grãos parece ser diferente. Assim sendo, a Fig. 5.2 mostra a forma dos grãos na TMAZ-A, TMAZ-R e Nugget, respectivamente, onde é destacado como nas TMAZ (A/R) os grãos parecem alongados no eixo vertical, o que é condizente com a rotação do ombro da ferramenta e, para o caso do Nugget, é destacado o menor tamanho de grão quando comparado com as demais zonas da soldagem.

**Fig. 5.1:** Superfície atacada para amostras da liga 2024-T3 soldada por FSW (a) apenas lixadas #1200 e (b) lixamento sequência #600, 800 e 1200.



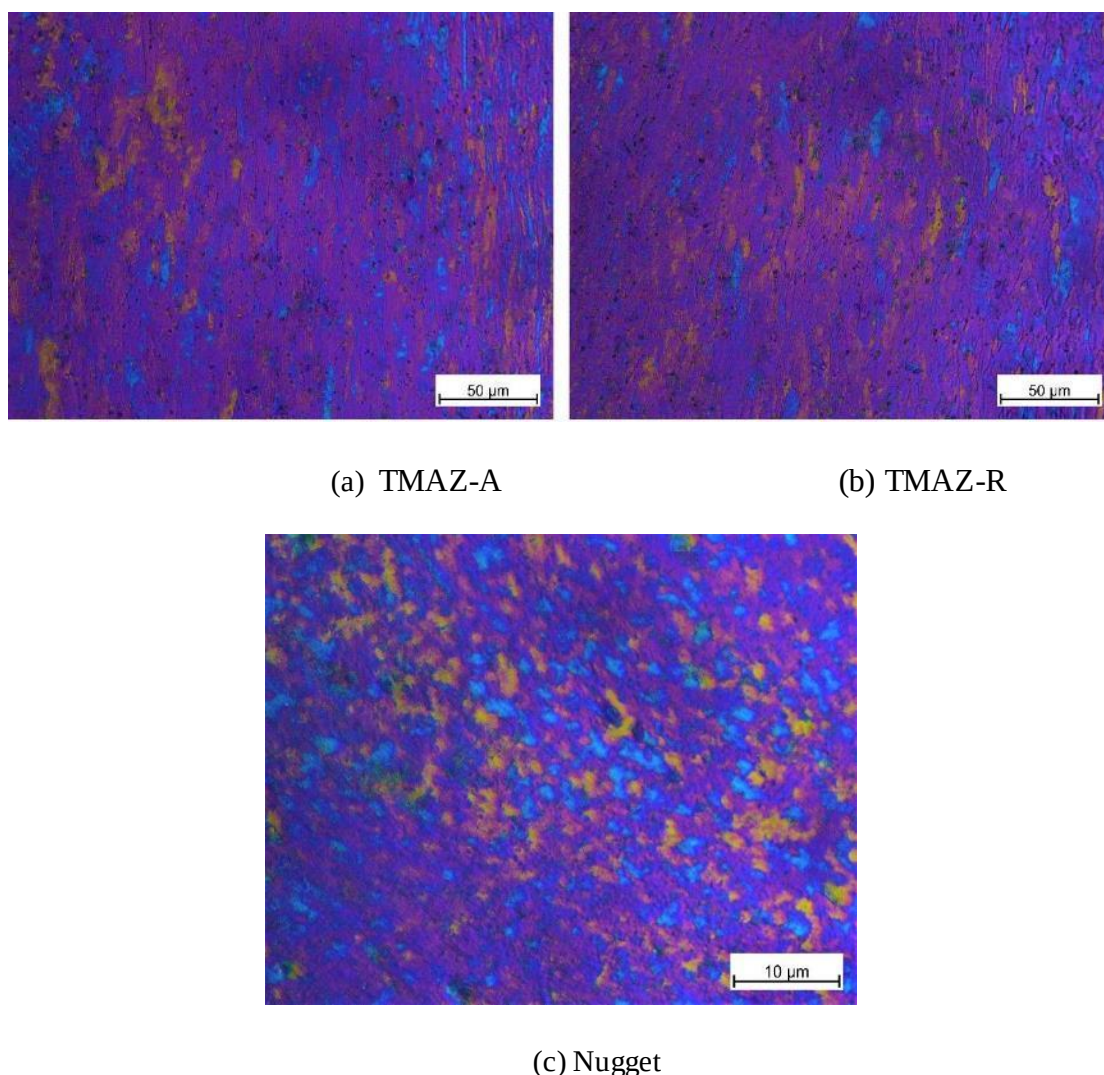
(a) Lixamento #1200



(b) Lixamento sequência #600, 800 e 1200.



**Fig. 5.2:** Morfologia dos grãos na (a) TMAZ-A, (b) TMAZ-R e (c) Nugget.



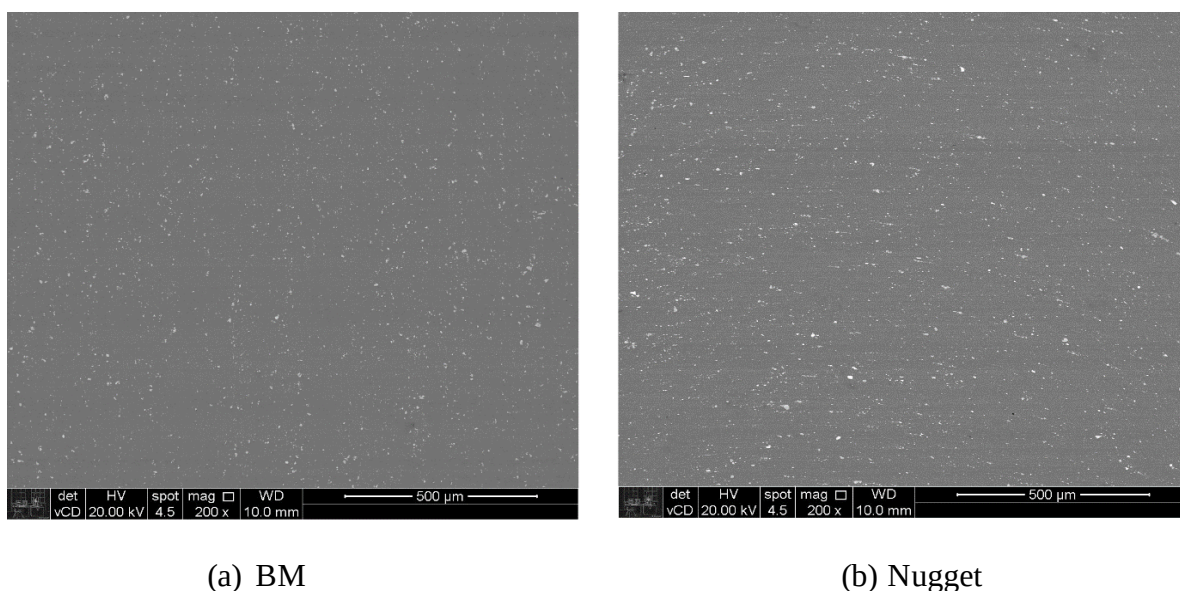
A microestrutura gerada durante a FSW é amplamente discutida na literatura (BOUSQUET et al., 2011; JATA & SEMIATIN, 2000). Assim, diferentes tamanhos de grãos são apresentados por causa das diferentes temperaturas/deformações que são atingidas no processo. Bousquet et al. (2011) destacaram como a HAZ sofre apenas o efeito do calor, enquanto que para a TMAZ eles estão deformados para a frente no lado do avanço e ao contrário do lado do retrocesso (FONDA, BINGERT, & COLLIGAN, 2004), o que é consequência da ação mecânica da passagem da ferramenta, fato que explica o alongamento destacado nas Fig. 5.2 (a) e (b). Para o caso do nugget, diversos trabalhos (JARIYABOON et al., 2006; THREADGILL, et al., 2009) destacam que os grãos sofrem um processo de recristalização porque é uma zona na qual são atingidas temperaturas na faixa de 0,6- 0,95 vezes a temperatura de fusão (CAM e MISTIKOGLU, 2014), de forma que são apresentadas as menores dimensões de todas as regiões presentes, o qual concorda com o observado na Fig. 5.2 (c).

#### 5.1.2 Caracterização por MEV de amostras polidas

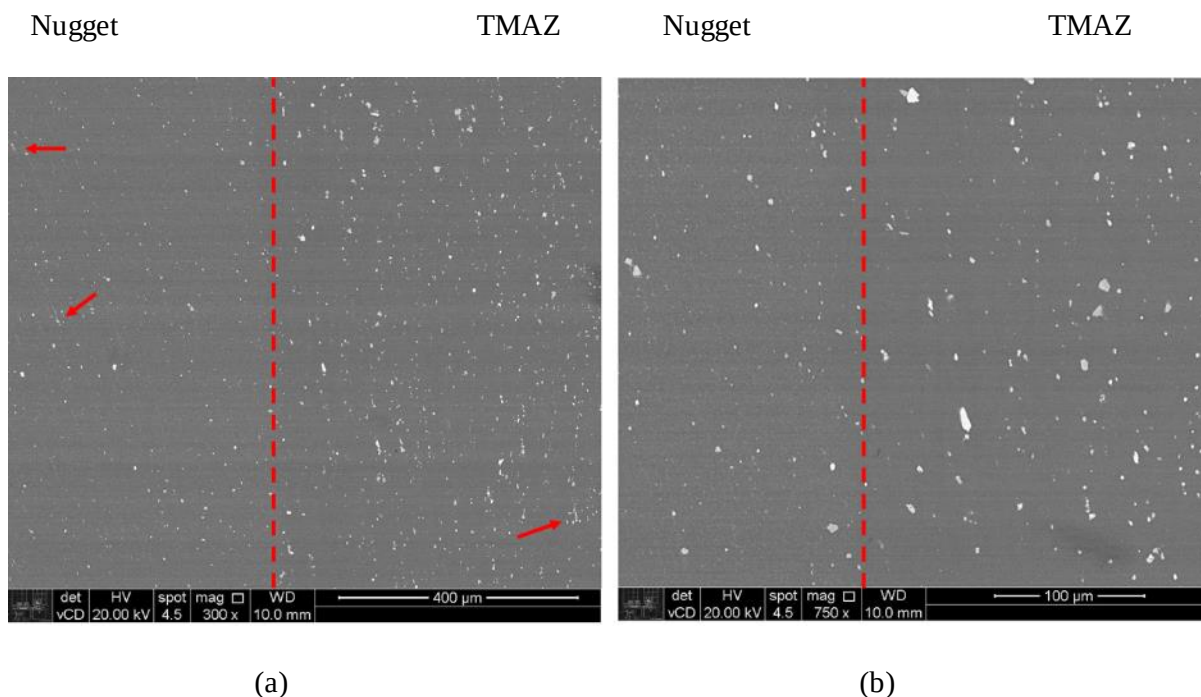
A Fig. 5.3 apresenta micrografias obtidas por MEV de forma macro no BM (Fig. 5.3 (a)), onde observa-se uma distribuição homogênea dos IMs na superfície, e no nugget (Fig. 5.3 (b)), onde os IMs parecem estar distribuídos em um padrão circular, fato que está associado à passagem do pino da ferramenta nesta zona. Na Fig. 5.4 é apresentada a fronteira Nugget/TMAZ, onde as setas vermelhas na Fig. 5.4 (a) destacam IMs que parecem ter sido fraturados, tanto no Nugget quanto na TMAZ, enquanto que na Fig. 5.4 (b) se observa como estes precipitados apresentam menores dimensões no Nugget quando comparados com a TMAZ para maiores magnificações, o qual deve ter como origem o maior efeito mecânico pela passagem do pino sobre esta zona; porém, a área ocupada pelas partículas na TMAZ é maior se comparada com o Nugget.

Um dos trabalhos anteriores do grupo discute amplamente a distribuição dos IMs nas diferentes regiões que são criadas quando a liga AA2024-T3 é soldada por FSW (ASSIS, 2017). Assim, no trabalho de Assis (2017) foi destacada a distribuição circular dos IMs no nugget e as grandes semelhanças nos tamanhos dos IMs da TMAZ quando comparados com aqueles no BM, o qual foi explicado pela autora como consequência da não fratura destas partículas porque unicamente existe pressão e movimento de fricção do ombro da ferramenta nesta região da solda; porém, Queiroz et al. (2019) destacaram como essa fragmentação pode ocorrer inclusive na TMAZ, como realçado na Fig. 5.4 (a). Bousquet et al. (2011) estabelecem que o tamanho médio das partículas diminui com a deformação na FSW da liga AA2024-T3, o que está de acordo com o observado no presente trabalho.

**Fig. 5.3:** Micrografias da superfície da liga AA2024-T3 soldada por FSW obtidas por MEV do: (a) BM e (b) Nugget.



**Fig. 5.4:** Micrografias da superfície da liga AA2024-T3 no cordão de solda. A linha vermelha tracejada indica a fronteira Nugget/TMAZ para (a) menores magnificações e (b) maiores magnificações. As setas vermelhas destacam IMs fraturados pela ação mecânica da ferramenta.



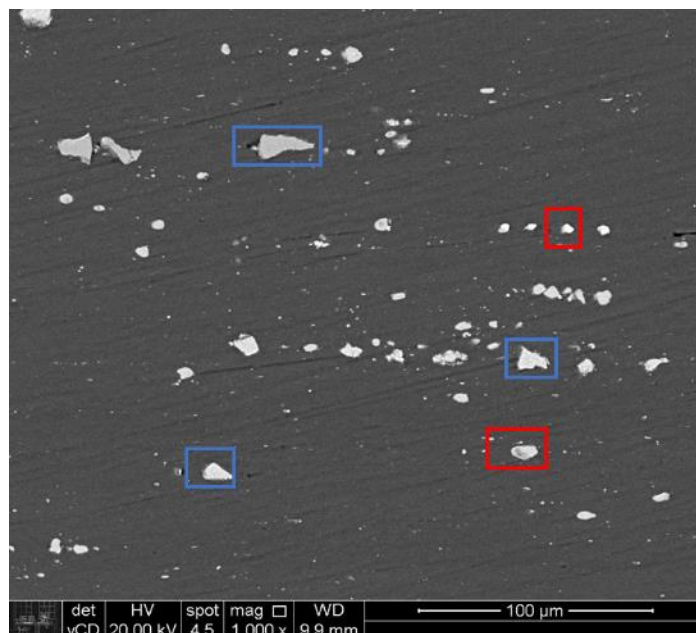
A Fig. 5.5 exibe a morfologia dos IMs no BM, onde análises por EDX identificaram dois tipos de partículas: Al-Cu-Mg (retângulos vermelhos) e Al-Cu-Si-Mn-Fe (retângulos azuis). De modo geral os IMs Al-Cu-Mg apresentam menores dimensões e formas circulares, contrário ao grupo dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-Si, os quais se apresentam com maiores tamanhos e com formas irregulares. A Fig. 5.6 apresenta a forma dos IMs no nugget, onde novamente os retângulos vermelhos realçam partículas da fase S e os azuis aqueles IMs com teores de Si e Fe, onde parece que apenas estes últimos foram fraturados pela passagem do pino.

Embora Boag et al. (2009) tenham destacado como a morfologia dos IMs serve apenas para distinguir os IMs  $\text{Al}_{20}(\text{CuMnFe})_5\text{Si}$  dos demais na liga AA2024-T3, trabalhos mais novos (ASSIS, 2017; BOUSQUET et al., 2011) ressaltam como a morfologia dos diferentes IMs geralmente está associada a partículas com composições específicas na liga AA2024-T3, de forma que IMs com morfologia regular e circular são geralmente identificados como fase S, enquanto que os demais (com morfologias irregulares) são IMs associados ao tipo Al-Cu-Fe-Mn-Si, como verificado neste estudo. Relacionado com as mudanças na distribuição dos IMs no cordão gerado por FSW, Kang et al. (2016) destacaram como para a liga AA2219-T8 os IMs com elevados teores de Fe foram fraturados apenas no nugget, de forma que o tamanho destes IMs diminui nesta zona. Da mesma forma, para a liga AA2024-T3 tanto Assis (2017) quanto Bousquet et al. (2011) realçaram como na mesma região também ocorre a fragmentação de partículas com Fe na sua composição, enquanto Queiroz et al. (2019) destaca como a fragmentação também pode ocorrer em zonas como a TMAZ (não foi apontado para quais tipos de IMs). Para o

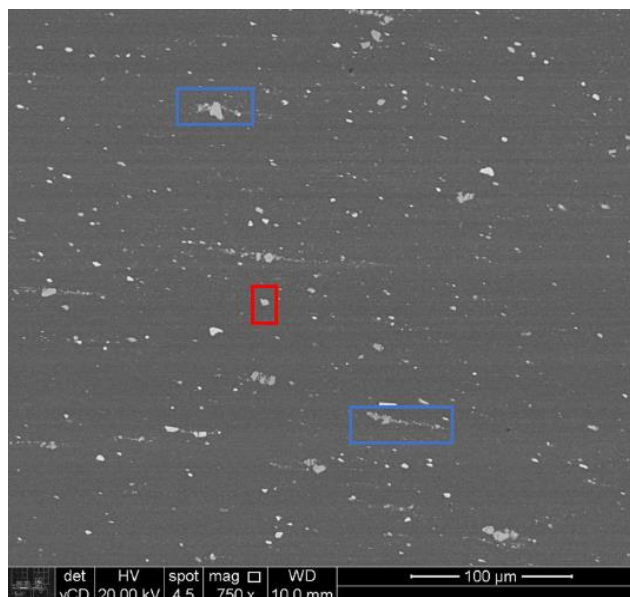


caso dos IMs da fase S, a literatura (ASSIS, 2017) estabelece que eles conservam a sua morfologia no nugget, fato que também se destaca neste trabalho (Fig. 5.6), e deve estar influenciado por seus menores tamanhos e provavelmente por serem menos frágeis.

**Fig. 5.5:** Micrografia da superfície da liga AA2024 no BM. Quadros azuis: IM Al-Cu-Fe-Mn-Si, vermelhos: IM Al-Cu-Mg.



**Fig. 5.6:** Micrografia da superfície da liga AA2024 no Nugget. Quadros azuis: IM Al-Cu-Fe-Mn-Si, vermelhos: IM Al-Cu-Mg.



## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO ANÓDICO SOBRE AMOSTRAS DA LIGA AA2024-T3 SOLDADAS POR FSW E ANODIZADAS EM BANHO DE TSA.

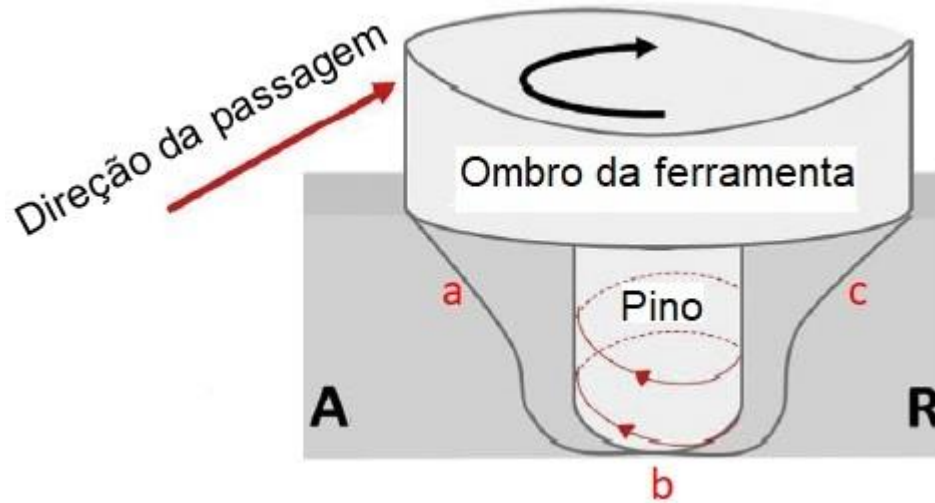
### 5.2.1 Caracterização superficial do filme anódico sobre amostras da liga AA2024-T3 soldadas por FSW e anodizadas em banho de TSA.

A Fig. 5.7 mostra um esquema da seção transversal de uma amostra soldada por FSW, onde são destacadas com as letras “a” (avanço), “b” (nugget) e “c” (retrocesso) as regiões cujas micrografias das superfícies são apresentadas na Fig. 5.8 para a liga soldada e anodizada. Assim, na Fig. 5.8 são observadas a fronteira HAZ/TMAZ (A), Nugget e TMAZ/HAZ (R), respectivamente. De forma geral, é observado como nas duas HAZ (Fig. 5.8 (a) e (c)) estão presentes as marcas de laminação do material, enquanto que as zonas afetadas pela passagem da ferramenta como as TMAZ (A/R) (Fig. 5.8 (a) e (c)) e o Nugget (Fig. 5.8 (b)) mantém o padrão circular do substrato base com alguns sulcos na superfície; além do mais, o nugget (Fig. 5.8 (b)) mostra um filme anódico que apresenta uma morfologia em escamas, o qual pode ser consequência da formação do filme sobre a região mais deformada e talvez de texturas mais irregulares superficialmente no cordão de solda.

Nas micrografias da Fig. 5.8 foram colocadas várias setas vermelhas que destacam defeitos associados à presença de IMs na superfície da AAO; para o caso da fronteira TMAZ/HAZ (A) (Fig. 5.8 (a)), as setas indicam como estes defeitos parecem estar concentrados na linha divisória HAZ/TMAZ (A), onde ocorre a passagem da borda do ombro da ferramenta. Para o caso da Fig. 5.8 (c), se destaca como os defeitos podem mostrar maiores dimensões na HAZ (R) se comparados com a mesma zona do lado do avanço, enquanto no nugget a distribuição parece ser homogênea (Fig. 5.8 (b)). Em todas as micrografias (Fig. 5.8) os defeitos no cordão da solda parecem estar distribuídos na direção da passagem da ferramenta, o que indica que eles estão relacionados com os IMs da superfície do substrato.

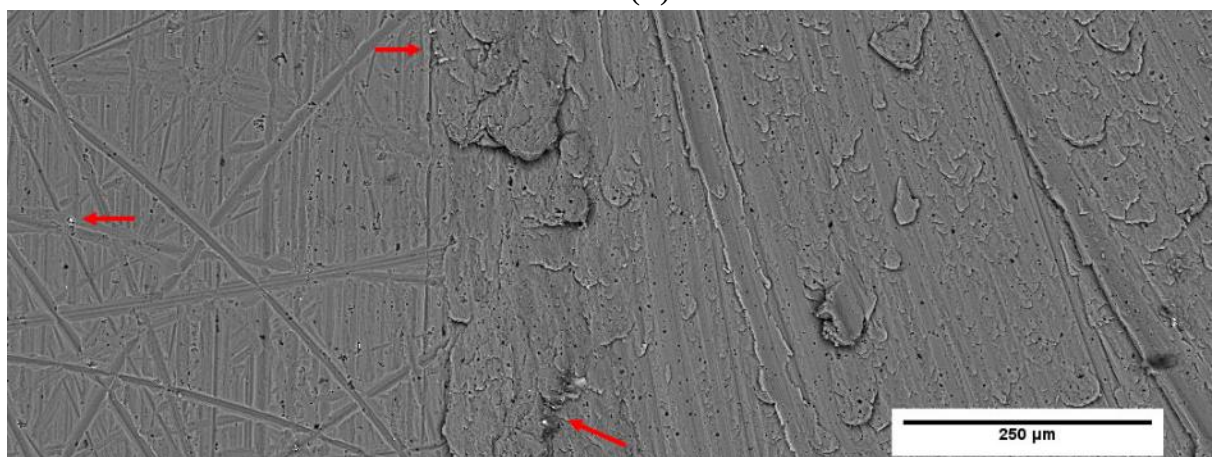
Irregularidades como as destacadas pelas setas vermelhas na Fig. 5.8 são observadas com maiores magnificações na Fig. 5.9. Para o caso do BM, TMAZ-R e HAZ-R (Fig. 5.9 (a), (e) e (f), nessa ordem), análises por EDX das partículas brancas no fundo da AAO indicam que são remanescentes de IMs do tipo Al-Cu-Mn-Fe-Si (Fig. 5.9 (g)), os quais foram parcialmente oxidados durante o processo de anodização, mas não permitiram a formação de uma camada de óxido. Para a Fig. 5.9 (b) nenhum IM é observado na micrografia. Análises por EDX foram feitas nos pontos 1 e 2 desta micrografia e são apresentados nas Fig. 5.9 (c) e (d). Estas análises realçam a presença de picos de Al, O, S e Mg (para este último elemento, os picos são bastante pequenos e com porcentagens tanto em peso quanto atômicas menores do que 1%); outro aspecto a se destacar na Fig. 5.9 (b) é a linearidade nas arestas do defeito, fato que também é observado na Fig. 5.9 (f), indicando que os IMs que originaram este defeito não foram fraturados pela passagem da ferramenta. Para a presença do S na camada anodizada, a literatura (PRADA, 2019) estabelece que ele tem origem no banho de anodização e confirma a incorporação desses íons na camada de óxido. Picos relacionados com o Mg sempre foram encontrados na camada anodizada, fato que será pesquisado pelo grupo em trabalhos posteriores para analisar se este elemento forma ou não camada de óxido nas condições utilizadas para anodização em TSA.

**Fig. 5.7:** Esquema da seção transversal gerada na FSW. Letras “a”, “b” e “c” destacam as regiões cujas superfícies são apresentadas na Fig. 5.8.



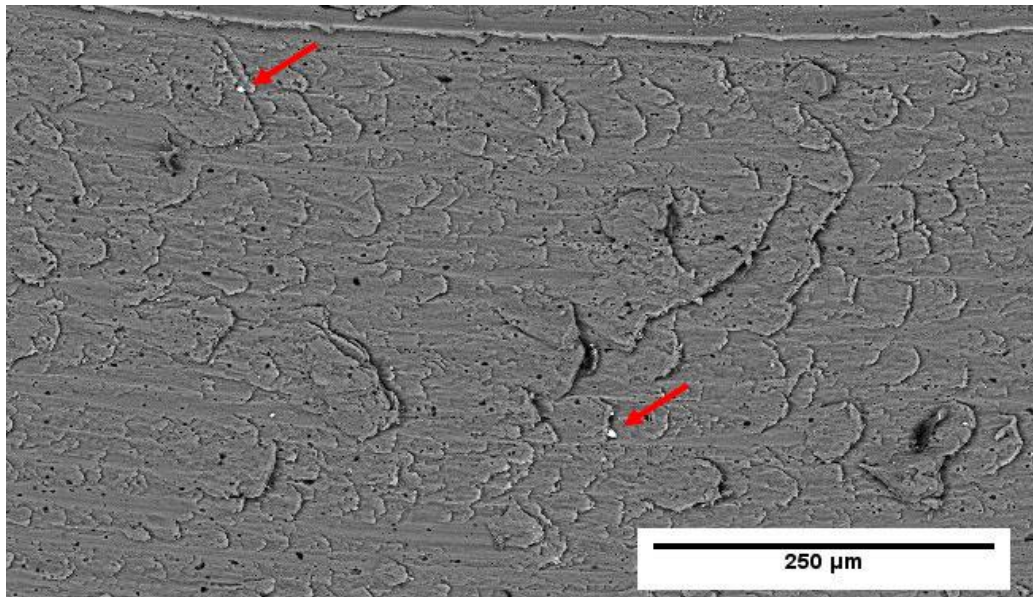
Fonte: Queiroz et al. (2019).

**Fig. 5.8:** Micrografias obtidas por elétrons retroespalhados da superfície da liga AA2024 soldada por FSW e anodizada em TSA: (a) fronteira HAZ/TMAZ (A), (b) Nugget e (c) fronteira TMAZ/HAZ (R).

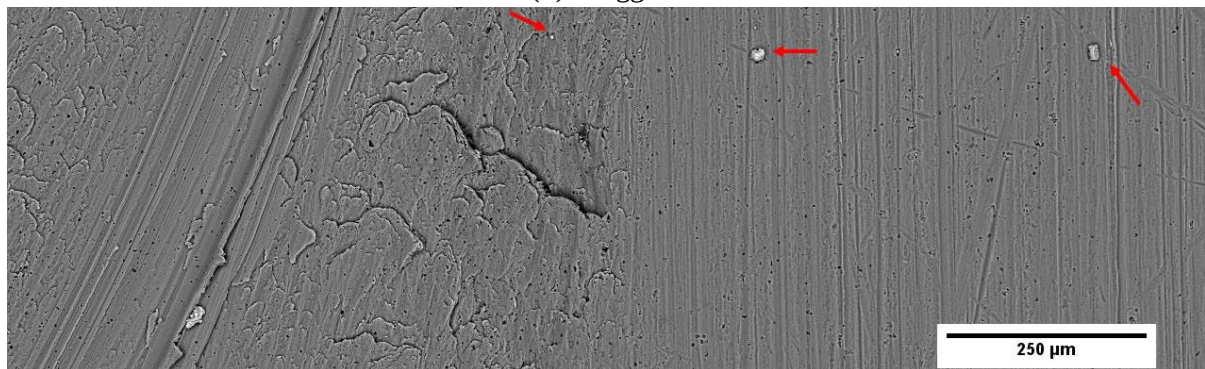


(a) Fronteira HAZ/TMAZ (A)



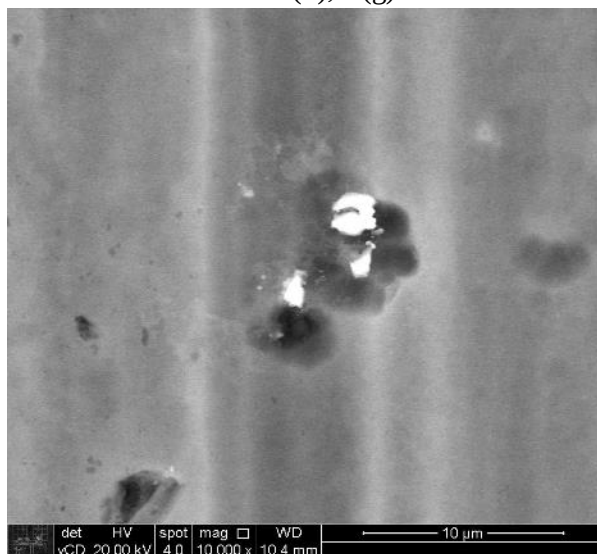


(b) Nugget

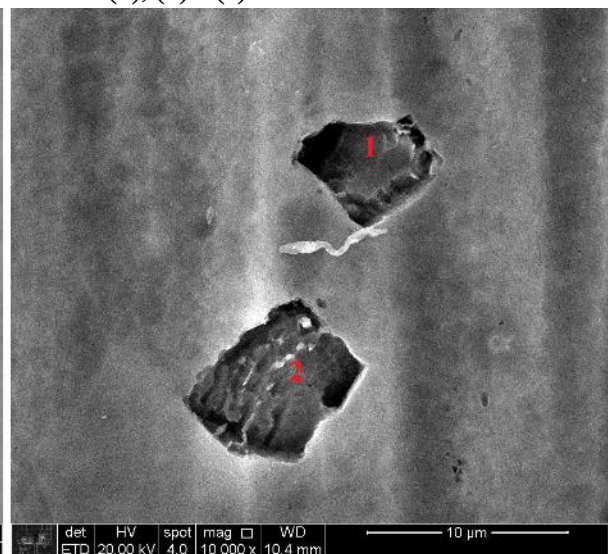


(c) Fronteira TMAZ/HAZ (R)

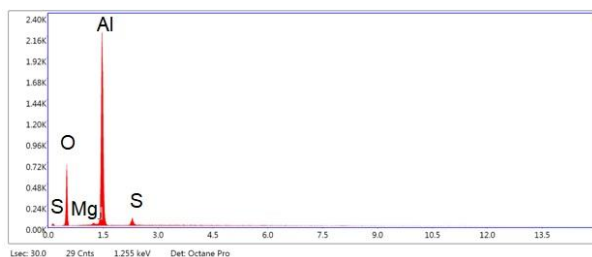
**Fig. 5.9:** Micrografias obtidas por MEV dos defeitos na superfície da camada anódica no (a) BM, (b) HAZ-A, (e)TMAZ-R, (f) HAZ-R. (c) EDX do ponto 1 e (d) do ponto 2 destacados em (b), e (g) EDX do IM do fundo em (a), (e) e (f).



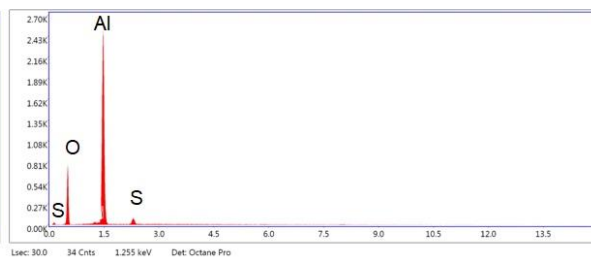
(a) BM



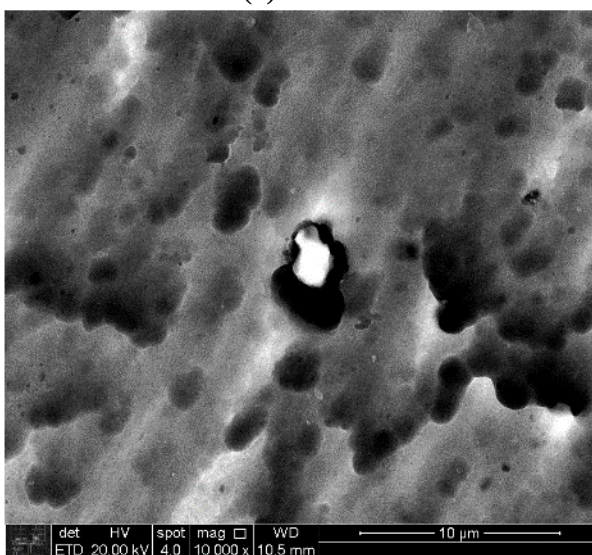
(b) HAZ-A



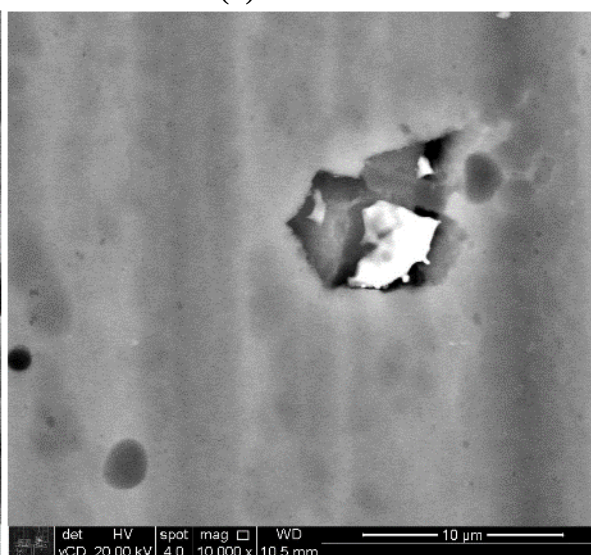
(c) Ponto 1



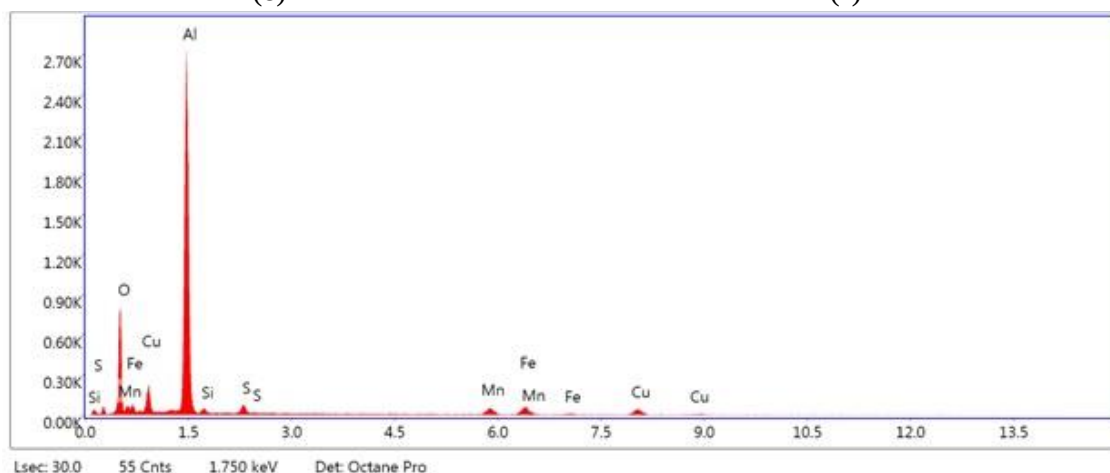
(d) Ponto 2



(e) TMAZ-R



(f) HAZ-R



(g) EDX da composição do IM do fundo em (a), (e) e (f). O espectro foi semelhante nesses diferentes IMs.

Para a anodização de diferentes ligas de alumínio, a literatura (LIU et al., 2009; FRATILA-APACHITEI et al., 2004) estabelece como alguns IMs presentes na microestrutura podem impedir o crescimento da camada de óxido anódico que se gera no processo. Assim, defeitos como os apresentados na Fig. 5.8 (apresentados na Fig. 5.9 para maiores magnificações) foram destacados por Liu et al. (2009) na anodização da liga AA7050-T7451 em solução de ácido sulfúrico. Nesse caso, os autores estabeleceram que IMs  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  bloquearam o crescimento do filme anódico, favorecendo a dissolução acelerada da matriz ao seu redor para formar óxidos de maior espessura nas fronteiras. Do mesmo modo, Fratila-Apachitei et al. (2004) também realçaram como a presença de

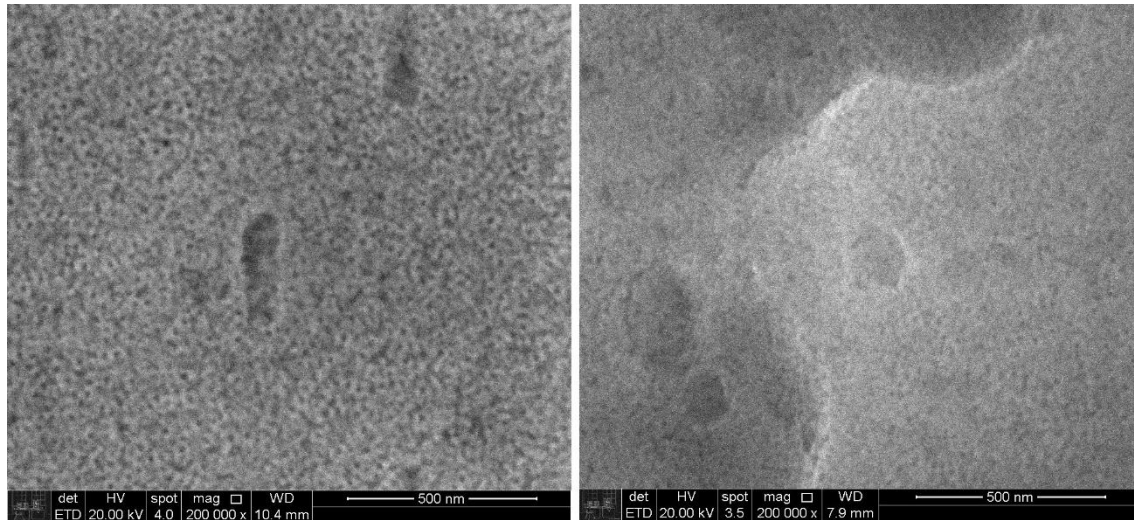
partículas com Si em substratos AlSi10Cu3 anodizados em banho de ácido sulfúrico impediram o crescimento da camada anódica acima deles. Igualmente, Son et al. (2009) estabelecem que para o caso da anodização da liga AA2024 em banho de ácido sulfúrico, IMs com a presença de Si como os Al-Cu-Si-Fe-Mn ficam na camada de óxido anódico por terem OCP superiores ao da matriz de alumínio ou inclusive outros precipitados (como Al-Cu-Mg), de forma que a sua oxidação não é atingida totalmente na formação da AAO, o qual concorda com os resultados deste trabalho, onde na Fig. 5.9 foram apresentados alguns exemplos destes defeitos, cujo IMs do fundo apresentaram composições como a estabelecida na Fig. 5.9 (g). Seguindo esse raciocínio, a distribuição dos defeitos da camada anodizada nas diferentes zonas deve estar relacionada com a distribuição de IMs no substrato e ao grau de interação destes com a ferramenta durante o processo de soldagem.

Para o caso de defeitos sem resquícios de IMs no fundo, como o apresentado na Fig. 5.9 (b), Liu et al. (2009) declaram que, nestes casos, os defeitos se devem à queda dos IMs por causa da trincheira que se forma na sua periferia, favorecendo o destacamento, hipótese que faz sentido quando observados os resultados de EDX realizados nos defeitos (Fig. 5.9 (c) e (d)), os quais mostram apenas a presença de Al, O, o S do banho e, também, o Mg, elemento que sempre se encontrou na composição do óxido anodizado e que tem a sua origem na matriz da liga. Entretanto, é importante destacar que este processo deve ser facilitado pela oxidação parcial dos IMs, como indicado nas Fig. 5.9 (a), (e) e (f). De Miera et al. (2010) declaram que o Mg é um elemento que difunde mais rapidamente na alumina quando comparado com íons de Al (explicando-se assim sua presença na composição do óxido) e que o óxido deste elemento geralmente se dissolve em ambientes ácidos como os banhos de anodização, de forma que os picos que obtiveram-se por EDX devem corresponder à quantidade restante.

Para continuar a caracterização da superfície anodizada sobre a região de solda, a Fig. 5.10 apresenta micrografias obtidas por elétrons secundários, e com grandes magnificações, da morfologia da superfície da liga soldada e anodizada no BM, Nugget, HAZ-A, HAZ-R, TMAZ-A e TMAZ-R, respectivamente. De forma geral, observa-se certa irregularidade na estrutura da porosidade quando comparada com aquela apresentada por Le Coz, Arurault e Datas (2010) na anodização de alumínio com 99,99% de pureza em ácido fosfórico 8%wt., fato que também foi destacado por Guadagnin (2017) em filmes anódicos gerados sobre a liga de alumínio AA2524 no mesmo banho de anodização deste trabalho. Para o caso das imagens da Fig. 5.10, é destacado como o nugget (Fig. 5.10 (b)) parece apresentar maior homogeneidade na distribuição dos nanoporos quando comparado com as demais zonas. Para esta micrografia observa-se ainda uma clara divisão na forma de uma linha curva que atravessa a imagem diagonalmente, o que pode ser resultante das estruturas em escamas identificadas na Fig. 5.8 (b). Outra observação interessante é como a nanoporosidade parece ser mais heterogênea na TMAZ-R (Fig. 5.10 (f)) quando comparada com a TMAZ-A (Fig. 5.10 (e)). Em todas as imagens da Fig. 5.10 são contempladas uma série de cavidades em forma de bastonetes com algumas centenas de nanômetros de comprimento nas superfícies, cuja possível origem será discutida posteriormente.

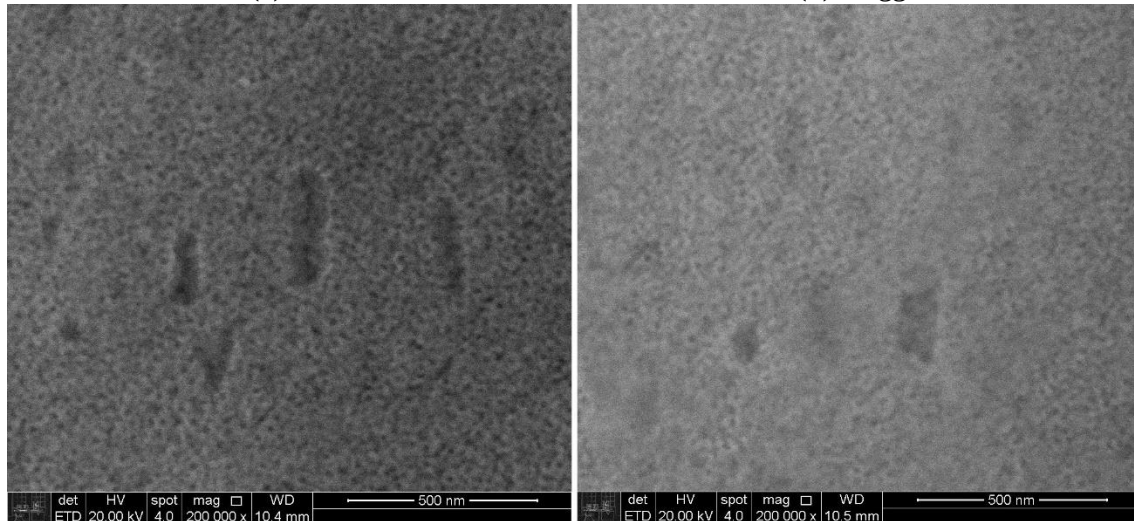


**Fig. 5.10:** Micrografias realizadas por MEV da superfície do filme de óxido obtido em banho de TSA para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA: (a) BM, (b) Nugget, (c) HAZ-A, (d) HAZ-R, (e) TMAZ-A e (f) TMAZ-R. Imagens obtidas por elétrons secundários.



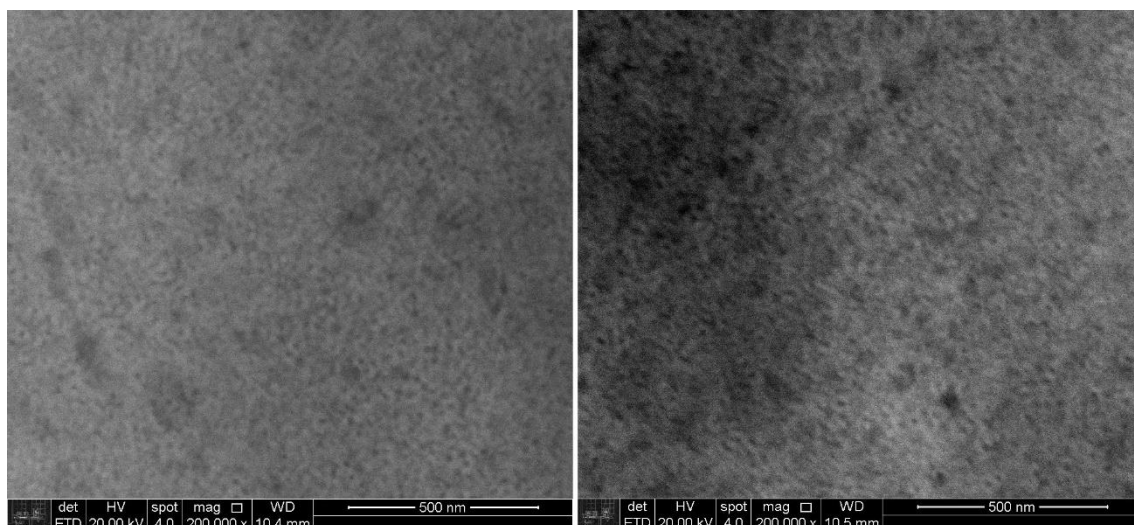
(a) BM

(b) Nugget



(c) HAZ-A

(d) HAZ-R



(e) TMAZ-A

(f) TMAZ-R

Garcia-Vergara et al. (2006) verificaram que a morfologia dos poros para ligas Al-Cu (como a AA2024) é irregular se comparada com aquela que se obtém no alumínio puro. Isto se deve a três fatos principais: enriquecimento em Cu no material próximo à interface liga-óxido, incorporação dessas espécies de Cu na alumina anódica e, por último, geração de oxigênio na camada, processos que também são referidos em outros trabalhos (CURIONI et al., 2008; IGLESIAS-RUBIANI et al., 2007). No presente estudo, não foi realizada a observação detalhada da seção transversal do filme anódico (com grandes magnificações) de modo a poder corroborar com as observações da literatura. De Miera et al. (2010) destacaram como a geração de bolhas de oxigênio no filme de óxido anódico da liga AA7075-T6 (fenômeno causado pela natureza semicondutora dos óxidos de Fe e Cu que se formam) determina processos cíclicos de ruptura e formação de novos filmes, eventos que geram morfologias irregulares como as apresentadas na Fig. 5.10.

Com respeito à maior regularidade na nanoporosidade da camada formada sobre o nugget (Fig. 5.10 (b)) quando comparada com o BM (Fig. 5.10 (a)), a literatura explica como isso pode ter origem ou no crescimento do filme anódico sobre certas orientações cristalográficas (BECK & PETRIKOWSKI, 2008; ROSLYAKOV et al., 2017) ou nas diferentes densidades de discordâncias (NOREK & SZAMYJER, 2019) que são apresentadas no caso de alumínios de alta pureza. Assim, Beck e Petrikowski (2008) estudaram a porosidade gerada no óxido anódico sobre placas de alumínio com diferentes níveis de pureza (99,99%; 99,95%; 99,5% e AlMg1) anodizadas em ácido sulfúrico, onde destacaram como processos de recristalização dos grãos por recozimento criam texturas de cubo na superfície (com orientações preferenciais nos planos (100)), nas quais os poros se encontram distribuídos homogeneamente. Estes autores (BECK & PETRIKOWSKI, 2008) também destacaram que as impurezas na matriz de alumínio afetam a recristalização, de forma que essa disposição regular também depende da composição da superfície. Roslyakov et al. (2017) confirmaram como a distribuição da porosidade é função das diferentes orientações metalográficas na anodização em  $H_3PO_4$  de placas de alumínio de alta pureza (99,99%) nas orientações (100), (110) e (111), realçando por MEV como as menores frações de defeitos como discordâncias se encontram nos planos (100). Igualmente, Norek e Szamyjer (2019) estabeleceram como a disposição dos poros muda com a densidade de discordâncias (quanto menor esta for, melhor o arranjo dos poros na superfície), e não é influenciada pelo tamanho de grão na anodização do alumínio de alta pureza em ácido oxálico, destacando os efeitos positivos na homogeneidade como consequência da realização de tratamentos prévios de recozimento que desenvolvam a recristalização dos grãos, o qual concorda com as conclusões de Liu et al. (2009) sobre a homogeneidade da porosidade em grãos recristalizados. A literatura (JARIYABOON et al., 2007) declara que na FSW de ligas de alumínio, no nugget tem lugar uma recristalização dinâmica; igualmente, Queiroz et al. (2019) sugeriram a possibilidade de uma recristalização parcial (de menor grau se comparada com a que ocorre no nugget) acontecer na TMAZ-A por causa da maior deformação e, por consequência, das maiores temperaturas que são geradas nesta zona. Assim sendo, é sugerido que a maior regularidade da porosidade no nugget se deve à formação dos filmes anódicos sobre grãos com baixa densidade de discordâncias e, do mesmo modo, a TMAZ-A (Fig. 5.10 (e)) é mais regular quando comparada com a TMAZ-R (Fig. 5.10 (f)) por causa dessa recristalização parcial que pode acontecer nessa zona (QUEIROZ et al., 2019).

Cavidades como as observadas na Fig. 5.10 também foram destacadas em outros trabalhos sobre anodização de alumínios de 99% de pureza (CHUNG et al., 2011) e de ligas de alumínio (VEYS-RENAUX, CHABOUN & ROCCA, 2016). Para o primeiro



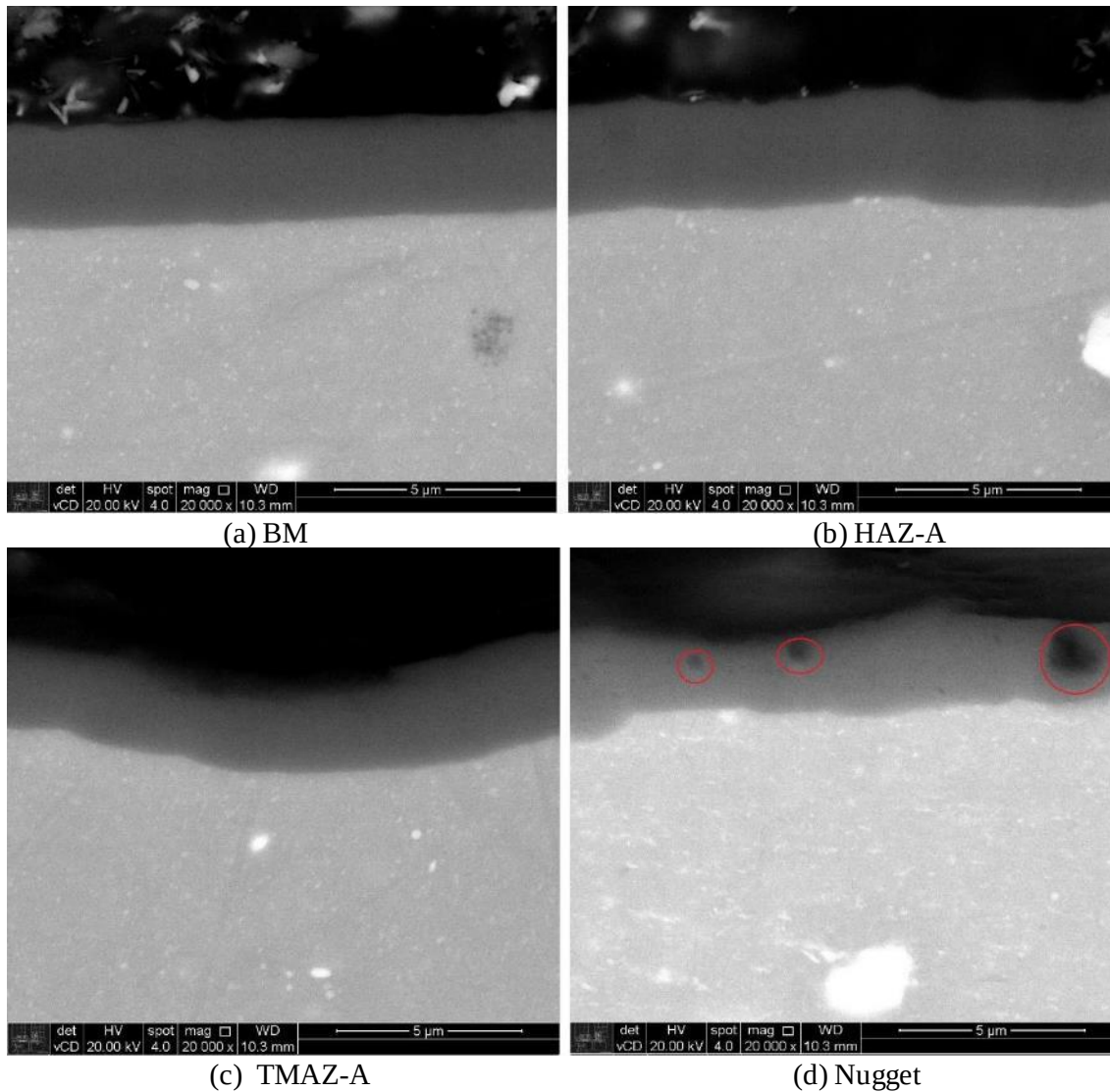
caso, Chung et al. (2011) explicaram como a formação dessas cavidades se origina por causa de um efeito de aquecimento devido à maior resistência elétrica de impurezas na matriz, a qual gera calor suficiente para dissolver a alumina formada anteriormente e assim gerar as cavidades. Para as ligas de alumínio, Veys-Renaux, Chaboun e Rocca (2016) atribuíram essas nano cavidades à presença precipitados de endurecimento no substrato base. Wang e Starink (2007) estudaram a formação de nano precipitados de endurecimento para a liga AA2324 (que apenas tem menor teor de Si se comparada com a liga AA2024), trabalho onde destacaram a presença de nano precipitados da fase S na microestrutura, partículas de endurecimento que podem apresentar diferentes tamanhos dependendo do tratamento térmico da liga. Assis (2017) destacou como precipitados observados por TEM na microestrutura da liga AA2024-T3 soldada por FSW apresentavam tamanhos compatíveis com aqueles reportados por Wang e Starink (2007), de forma que sugeriu a possibilidade desses precipitados serem aqueles descritos por esses autores (WANG & STARINK, 2007). A literatura (VEYS-RENAUX, CHABOUN & ROCCA, 2016) estabelece como a presença de precipitados de endurecimento na anodização em ácido sulfúrico da liga AA7175 (entre os quais o  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ou fase S é incluído) termina na formação de nano cavidades no filme anódico por causa da diferença da resposta eletroquímica do precipitado quando comparada com a matriz ao seu redor durante a anodização. Desta forma, essas nano cavidades da Fig. 5.10 podem ter a sua origem nas nanopartículas de endurecimento presentes na microestrutura da liga AA2024-T3 soldada.

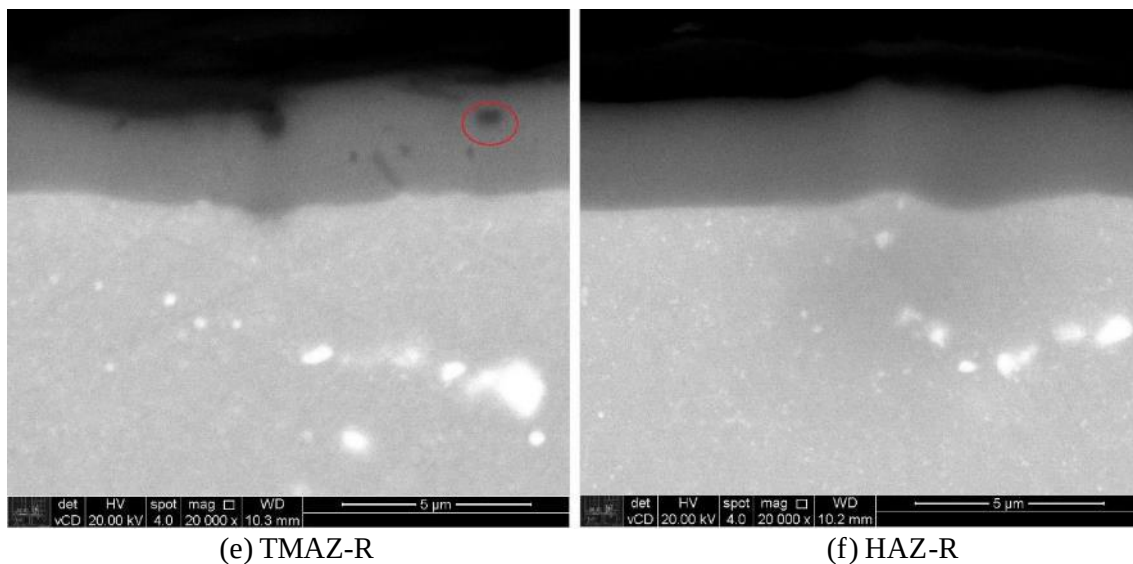
### 5.2.2 Caracterização da espessura da camada de óxido nas diferentes zonas

Na Fig. 5.11 são apresentadas micrografias da seção transversal da camada anodizada no BM, HAZ-A, TMAZ-A, nugget, TMAZ-R e HAZ-R, respectivamente. Nestas imagens, se destaca como a camada anódica parece mais uniforme no BM e HAZ quando comparadas com as TMAZ e nugget, zonas sobre as quais a ferramenta passa e é observada uma interface substrato/ óxido irregular. Apesar da literatura indicar que a estrutura dos poros formados em camadas de anodização sobre a liga 2024 é irregular (CURIONI et al., 2008; CURIONI et al. 2010), os aumentos utilizados no presente estudo (mesmo para magnificações de até 100.000X) não permitiram verificar tal fato, e as imagens indicam uma estrutura homogênea em todas as regiões, de forma que seria necessário obter imagens por TEM como feito na literatura (CURIONI et al., 2008; IGLESIAS-RUBIANI et al., 2007) para confirmar. As espessuras médias das camadas anódicas são apresentadas na Tabela 5.1, onde é destacado como a menor espessura é apresentada no nugget, sendo que as outras regiões (BM, TMAZ (A/R) e HAZ (A/R)) apresentam espessuras semelhantes. Para as micrografias do nugget e da TMAZ-R (Fig. 5.11 (d) e (e), respectivamente) foram colocados círculos vermelhos em regiões da camada anódica onde foram observadas mudanças na tonalidade da imagem, fato que no MEV é atribuído a variações na massa atômica dos elementos quando comparado com o seu contorno. É importante destacar que, para todas as imagens da Fig. 5.11, foi detectada a presença de pequenas porcentagens atômicas de Cu nas interfaces substrato-óxido do lado da camada anódica, o que indica a inclusão destes íons à AAO (CURIONI et al., 2009). A Fig. 5.12 apresenta com maior detalhe alguns desses defeitos realçados na Fig. 5.11, onde é apresentada a composição química obtida para os pontos 1 e 2 (Fig. 5.12 (b) e (c), respectivamente); mesmo que esses defeitos apresentem dimensões menores que os

2  $\mu\text{m}$  de resolução mínima do feixe do EDX, nos espectros não é destacada a presença de nenhum elemento diferente aos apresentados normalmente na AAO fora dos defeitos.

**Fig. 5.11:** Micrografias realizadas por MEV da seção transversal da amostra da liga 2024 soldada por FSW e anodizada em TSA no (a) BM, (b) HAZ-A, (c) TMAZ-A, (d) nugget, (e) TMAZ-R e (f) HAZ-R. Círculos vermelhos realçam regiões de diferente densidade na camada anódica.

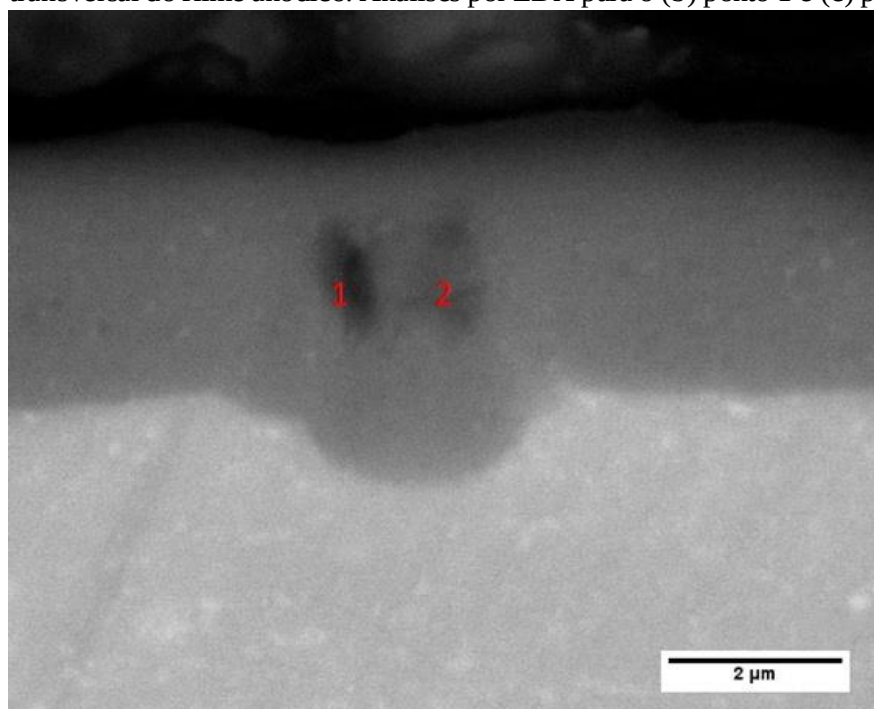




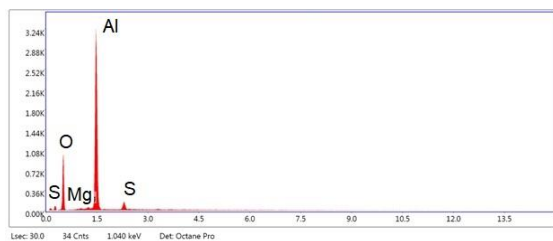
**Tabela 5.1:** Espessura do filme anódico para a liga AA2024 soldada por FSW e anodizada em TSA nas diferentes regiões da solda.

| Zona   | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|-----------------------------|
| BM     | $2,7 \pm 0,1$               |
| HAZ-A  | $2,9 \pm 0,1$               |
| TMAZ-A | $2,8 \pm 0,3$               |
| Nugget | $2,2 \pm 0,4$               |
| TMAZ-R | $2,9 \pm 0,4$               |
| HAZ-R  | $2,9 \pm 0,1$               |

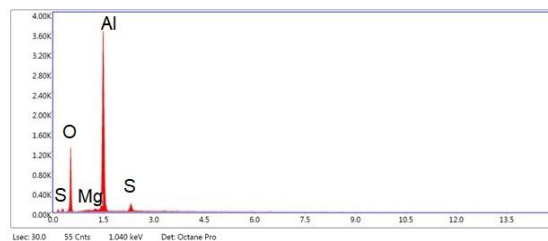
**Fig. 5.12:** Micrografia obtida por MEV para dois defeitos como os apresentados na Fig. 5.11 na seção transversal do filme anódico. Análises por EDX para o (b) ponto 1 e (c) ponto 2.



(a)



(b) Ponto 1



(c) Ponto 2

A morfologia das interfaces substrato/ óxido na anodização de ligas de alumínio soldadas por FSW e anodizadas foram destacadas em trabalhos anteriores (DICK et al., 2017). Assim, Dick et al. (2017) examinaram a interface liga/ óxido para a anodização em banho de ácido sulfúrico da liga AA7050 soldada por FSW, onde destacaram como ela era plana no BM, HAZ e TMAZ quando comparada com o nugget, região onde a interface foi mais áspera mesmo em sítios onde a soldagem não gerou rachaduras. No caso do presente trabalho, todas as zonas que estiveram em contato com a ferramenta apresentam interfaces irregulares (Fig. 5.11 (c), (d) e (e)), de forma que devem estar relacionadas com o efeito mecânico que essa passagem produz na superfície, como indicado na Fig. 5.8 para as imagens superficiais. Assim sendo, a uniformidade na espessura observada inicialmente no HAZ e BM parece ter relação com a formação da camada anódica sobre interfaces substrato/ óxido menos deformadas. A variação da espessura da camada anódica nas diferentes regiões em ligas de alumínio soldadas por FSW é um fato que se encontra na literatura (DICK et al., 2017; DONATUS et al., 2018). Deste modo, Dick et al. (2017) realçaram como as espessuras do filme anódico apresentaram maiores dimensões médias tanto no HAZ quanto na TMAZ quando comparadas com o BM, enquanto no nugget contemplaram filmes mais finos (comparados também com o BM), fatos que os autores destacaram têm relação com as mudanças na distribuição dos IMs nas diferentes regiões de solda e identificam como IMs com teores de Cu mudam a força motriz necessária para a formação da camada anódica. No presente trabalho, em concordância com Dick et al. (2017), a espessura da camada anódica foi menor na região do nugget, porém, considerando os desvios padrão, as espessuras foram semelhantes nas demais regiões fora dela (BM, TMAZ (A/R) e HAZ (A/R)). Para o caso da anodização da liga AA2198-T851 soldada por FSW e anodizada em banho de ácido sulfúrico, Donatus et al. (2018) obtiveram que a maior espessura do filme anódico se encontra no nugget, seguido pela TMAZ, HAZ e finalmente o BM, o qual foi relacionado com a variação da densidade de um certo precipitado de endurecimento ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) nas superfícies destas zonas e, desse jeito, uma maior concentração de Li em solução sólida nessas regiões de menor densidade. Assim, os resultados indicam que a composição da liga pode ser determinante para as características da camada de óxido em termos de espessura.

Segundo Dick et al. (2017), partículas com teores de Cu estão associadas com mudanças no contraste na seção transversal da camada anódica, como as observadas na Fig. 5.11 (d) e (e) e Fig. 5.12 (a). De acordo com a literatura, quando a frente substrato/ óxido encontra um IM rico em Cu, a distribuição da corrente muda, sendo que é favorecida a dissolução da partícula (por causa da sua menor resistividade) (FRATILA-APACHITEI et al., 2004); isto gera uma alumina mais permeável e porosa que apresenta diferentes contrastes nas micrografias por MEV. As análises das composições químicas obtidas por EDX (Fig. 5.12 (b) e (c)) mostraram os mesmos elementos que o filme apresenta normalmente, de forma que a hipótese de alumina permeável de Dick et al. (2017) é compatível.

### 5.3. ENSAIOS DE CORROSÃO

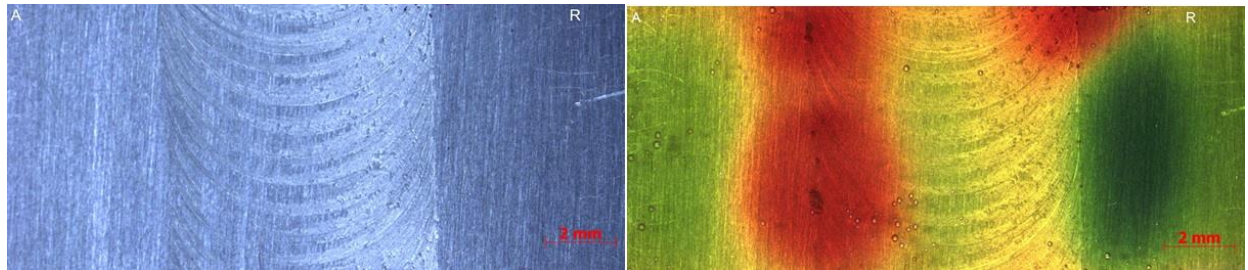
5.3.1. Ensaio de corrosão utilizando solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo ágar - ágar e indicador universal de pH.

Para avaliar e identificar a região mais vulnerável à corrosão, amostras sem anodizado (Fig. 5.13) e anodizadas (Fig. 5.15) foram observadas macroscopicamente em solução 0,6 mol L<sup>-1</sup> de NaCl com 3 g de ágar-ágar e 7 ml de indicador universal de pH. Destaca-se que a concentração de cloreto utilizada para a realização destes ensaios constituiu-se em uma média em relação às empregadas por de Assis (2017) e por Queiroz et al. (2019), que foram de 0,7 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para este ensaio, Jariyaboon et al. (2006) destacaram como as cores amarelo/ laranja indicam regiões ácidas correspondentes aos sítios anódicos de dissolução de alumínio (Equação 3.1) e posterior hidrólise destes íons (Equação 3.2). Por outro lado, as superfícies verdes escuras indicam sítios catódicos de redução de oxigênio (Equação 3.3).

Na Fig. 5.13 são apresentadas, respectivamente, as imagens fotográficas obtidas para uma mostra sem anodizar lixada com papel abrasivo #1200 no estado inicial, após 30 minutos, 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas de teste e após remoção da camada de gel. Assim, na Fig. 5.13 (b) se observa que, para 30 minutos de teste, o processo corrosivo já apresenta dois pites na fronteira TMAZ/HAZ (A) e um pite na mesma fronteira, porém do lado do retrocesso; da mesma forma, se destaca como as regiões ácidas se estendem, a partir das zonas ativas, para o interior tanto da TMAZ como da HAZ em ambos os lados. Para o tempo de 3 horas (Fig. 5.13 (d)) se destaca a nucleação de outros dois pites na fronteira TMAZ/HAZ (R) e, além do mais, se realça que as reações anódicas começam aparecer na parte superior do nugget, região que parece quase totalmente alaranjada para um tempo de 6 horas (Fig. 5.13 (e)), o que pode ser consequência tanto da progressão do processo corrosivo como da migração de espécies com características ácidas a partir das regiões ativas adjacentes. Para o tempo final do ensaio (Fig. 5.13 (f)), o ataque corrosivo parece estar concentrado de modo mais intenso na fronteira TMAZ/HAZ do lado do retrocesso. Finalmente, a Fig. 5.13 (g) mostra a superfície da amostra após a remoção do gel, onde os retângulos vermelhos 1, 2, 3 e 4 destacam as zonas onde o ataque corrosivo é mais visível e que foram posteriormente analisados com elétrons retroespalhados por MEV (sem remoção dos produtos de corrosão) na Fig. 5.14. Na Fig. 5.13 (g) verifica-se a formação de corrosão localizada intensa nas interfaces TMAZ/HAZ, dos dois lados da ferramenta, além do mais, não houve sinais de corrosão macroscópica no nugget, indicando que a coloração alaranjada observada nesta região durante os testes se deve primordialmente aos processos de transporte de espécies com propriedades ácidas a partir das regiões mais ativas adjacentes.

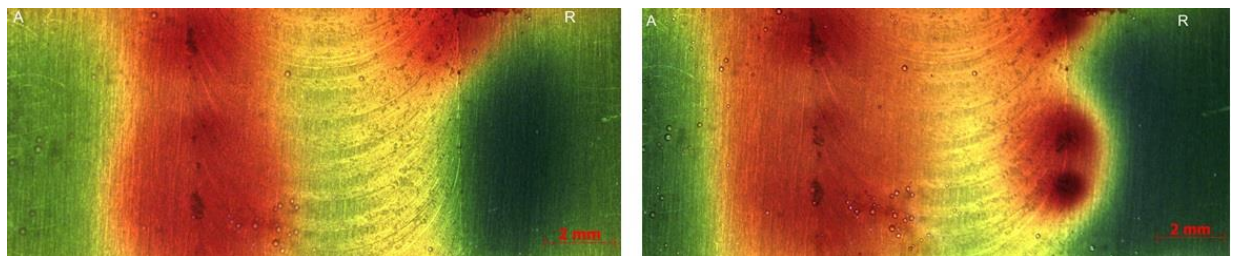


**Fig. 5.13:** Teste com o gel para amostra da liga AA2024 soldada por FSW sem anodizar no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, (f) 24 hora e (g) após remoção da camada de gel.



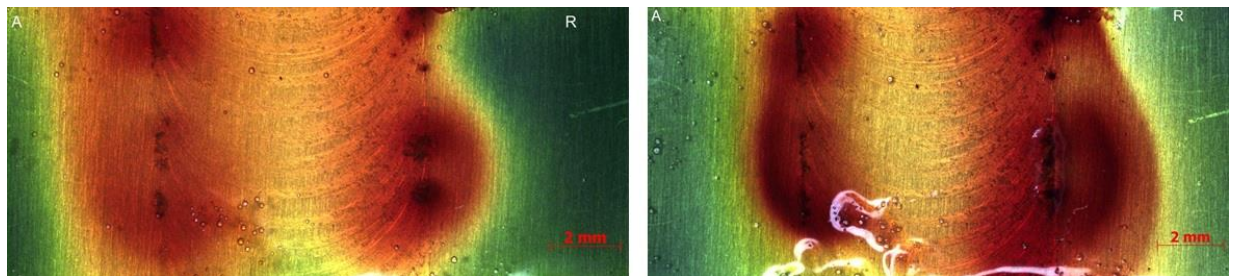
(a) Estado inicial

(b) 30 min



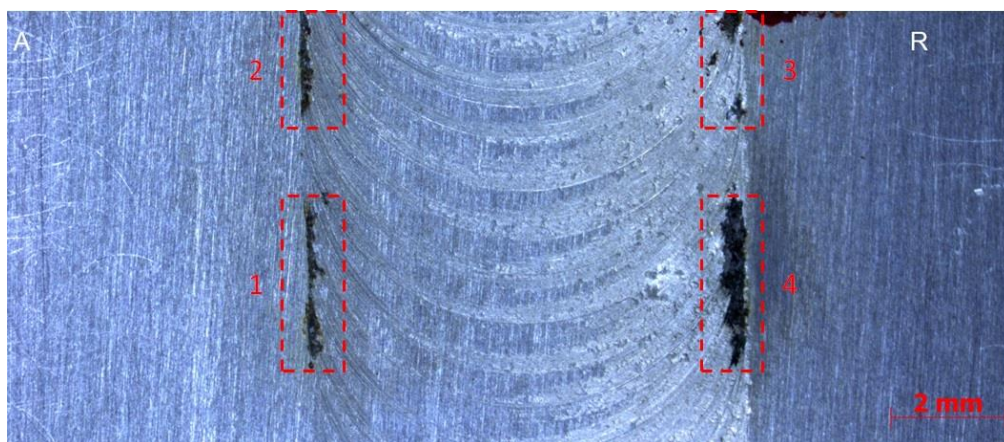
(c) 1h

(d) 3h



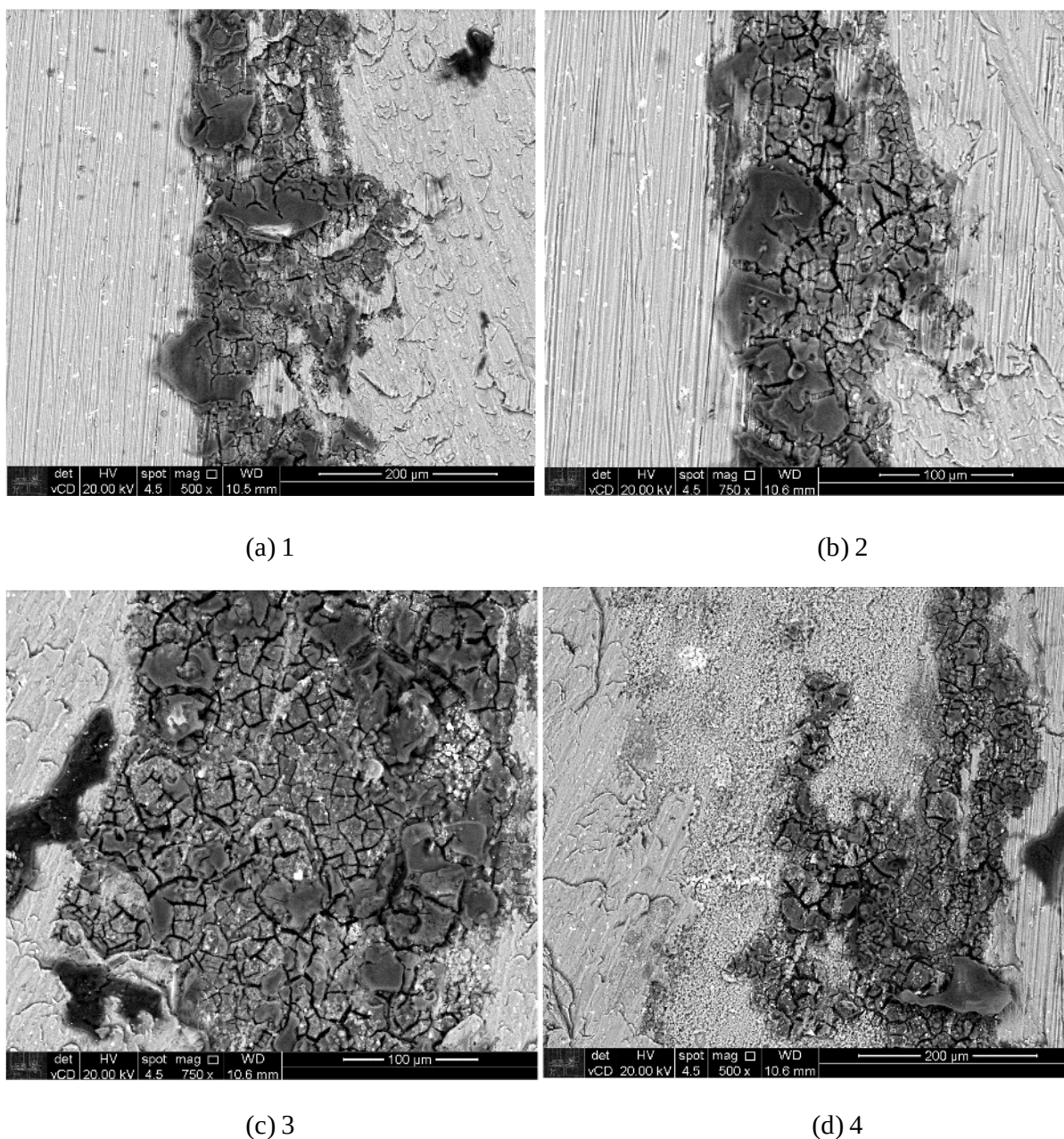
(e) 6h

(f) 24h



(g) Estado final

**Fig. 5.14:** Observações com MEV (sem remoção dos produtos de corrosão) dos retângulos vermelhos (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4 da Fig. 5.13 (g).



O ensaio com o gel ágar-ágar foi utilizado previamente para o estudo da corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW (ASSIS, 2017; QUEIROZ et al., 2019), se obtendo sempre que a região da TMAZ é a área mais suscetível à corrosão. Assim, Queiroz et al. (2019) realizaram este ensaio sobre amostras que foram lixadas desde papel abrasivo de SiC #120 até 2500 e posteriormente polidas, observando como o ataque corrosivo se concentrava na TMAZ-R após 24h de imersão. Por outro lado, Assis (2017) observou que para amostras apenas polidas o início do fenômeno corrosivo aconteceu na fronteira TMAZ/HAZ (A), se estendendo para o nugget após 20 minutos de imersão e, finalmente, para toda a região afetada pela ferramenta para um tempo de 3h. Os resultados obtidos no



presente trabalho mostram uma maior suscetibilidade inicial à corrosão na fronteira TMAZ/HAZ do lado do avanço, o que está de acordo com os resultados obtidos por Assis (2017), porém, à medida que o ensaio se desenvolveu a atividade tornou-se mais intensa nesta mesma região, porém do lado do retrocesso, com desenvolvimento preferencial para o interior da TMAZ, o que está de acordo com os resultados obtidos por Queiroz et al. (2019) para tempos mais longos de imersão. De fato, as análises por SVET exibidas neste último trabalho (QUEIROZ et al., 2019) mostram atividade anódica inicial concentrada tanto do lado do avanço como do retrocesso, porém, com predominância para o que ocorre do lado do retrocesso, principalmente para tempos mais longos de imersão, o que está em completo acordo com os resultados obtidos neste trabalho. De acordo com os autores (QUEIROZ et al., 2019) a ação da ferramenta provoca menos fratura nos IMs do lado do retrocesso que do lado do avanço, assim, a existência de uma maior quantidade de agrupamentos (*clustering*) de IMs do lado do retrocesso poderia explicar a atividade anódica mais intensa mantida neste lado da solda. Assim como no presente estudo, Queiroz et al. (2019) também verificaram que a corrosão severa era iniciada na fronteira entre a TMAZ e a HAZ.

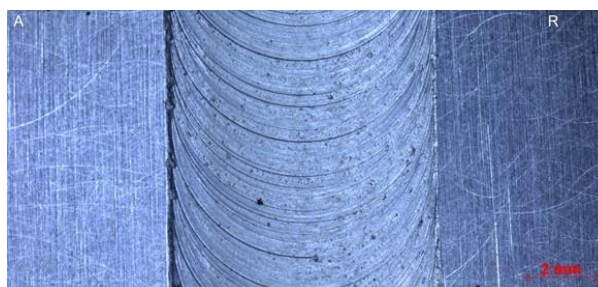
A Fig. 5.14 apresenta as regiões 1, 2, 3 e 4 (nessa ordem) que foram destacadas na Fig. 5.13 (g), onde, de forma geral, se destaca como no lado do retrocesso (Fig. 5.14 (c) e (d)) a intensidade do fenômeno corrosivo é maior quando comparada com a apresentada do lado do avanço (Fig. 5.14 (a) e (b)). Embora a análise das imagens seja prejudicada pela presença de produtos de corrosão, para a liga 2024, frequentemente, a corrosão localizada progride na forma de corrosão intergranular.

Como já exposto anteriormente, Queiroz et al. (2019) sugerem que na FSW da liga AA2024-T3 a corrosão localizada severa (*Severe Localized Corrosion- SLC*) ocorre preferencialmente em regiões onde existem agrupamentos de IMs, os quais apresentam uma maior densidade na TMAZ-R quando comparada com a TMAZ-A (QUEIROZ et al., 2019). Nestas aglomerações, Hughes et al. (2011) explicam um modelo de desenvolvimento da corrosão para esta liga, onde inicialmente está favorecido um forte efeito galvânico entre IMs da fase S e os diferentes IMs catódicos da liga, fenômeno que inicia uma perda de elementos de liga como o Mg na fase S até eles ficarem como remanescentes ricos em Cu. Depois desta ocorrência, evolui uma precipitação de Cu nas superfícies dos demais IMs, o qual desloca o ânodo para as trincheiras formadas no seu redor e o ataque progride até encontrar um contorno de grão que segundo Zhou et al. (2012) são direções preferenciais onde o fenômeno corrosivo se expande tanto na superfície quanto no *bulk* do substrato base. Assim sendo, essa intensidade do ataque observada no lado do retrocesso (Fig. 5.14 (c)) pode estar relacionada com a maior aglomeração de IMs destacada por Queiroz et al. (2019), onde posteriormente a corrosão pode avançar ao longo dos contornos de grão.

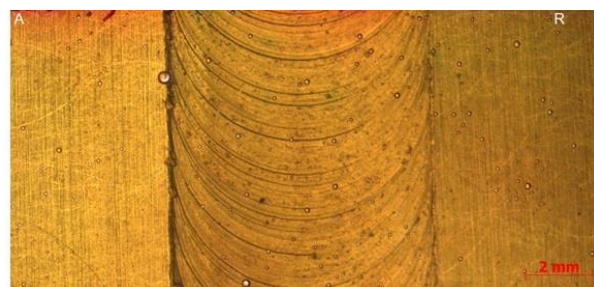
A Fig. 5.15 apresenta, respectivamente, as imagens obtidas para uma amostra anodizada no estado inicial e após 30 minutos, 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas de ensaio com sol-gel e após remoção da camada de gel. Neste caso, o primeiro e único pite nucleou

na fronteira HAZ/TMAZ (A) antes de 3 horas de ensaio (Fig. 5.15 (d)) e permaneceu ativo até o tempo final do teste, 24 horas (Fig. 5.15 (f)). A comparação desta figura com a Fig. 5.13 indica um grande aumento da resistência à corrosão da liga devido ao processo de anodização. Para o estado final da amostra (Fig. 5.15 (g)), os retângulos vermelhos realçam zonas que são analisadas posteriormente com maior magnificação por MEV com elétrons retroespalhados na Fig. 5.16 para a: TMAZ-A, nugget e TMAZ-R, nessa ordem. Para o caso da fronteira da TMAZ/HAZ (A), a Fig. 5.16 (d) destaca o pite que apareceu durante o teste, onde análises por EDS realçam a presença do Cl. Relacionado ao Nugget e TMAZ-R, as Fig. 5.16 (b) e (c) destacam como a superfície da camada anódica parece continuar com a morfologia original, onde não se encontrou a presença do Cl em diferentes análises feitas por EDX em diferentes áreas.

**Fig. 5.15:** Teste com o gel para a amostra da liga 2024 soldada por FSW e anodizada em TSA no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, (f) 24 horas e no (g) estado final. Retângulos vermelhos são apresentados na Fig. 5.16 com maior magnificação.



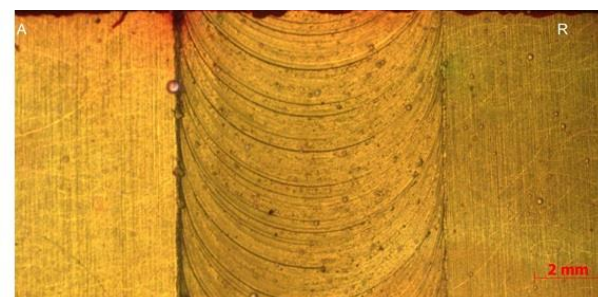
(a) Estado inicial



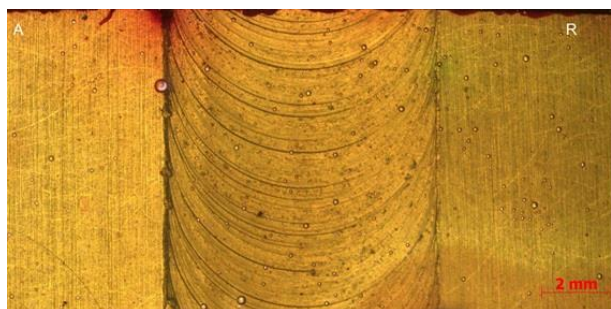
(b) 30 min



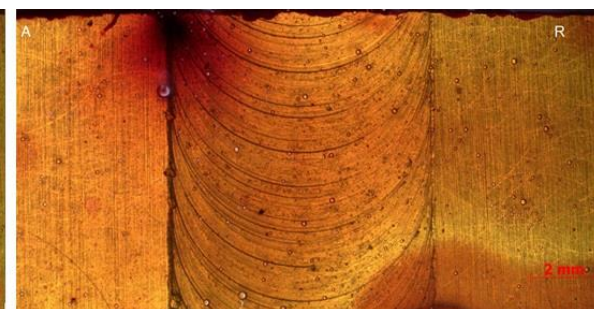
(c) 1h



(d) 3h

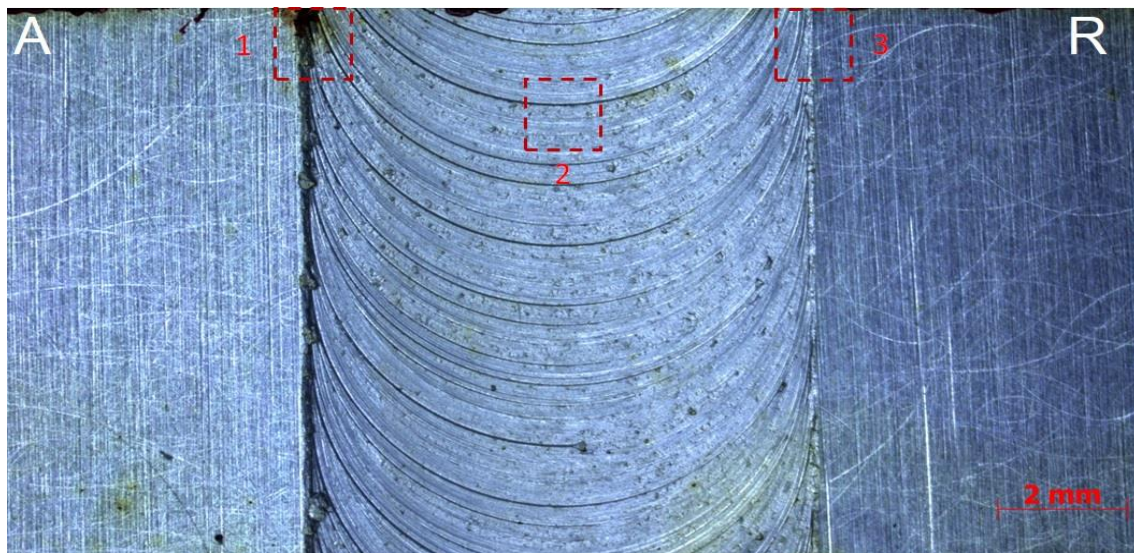


(e) 6h



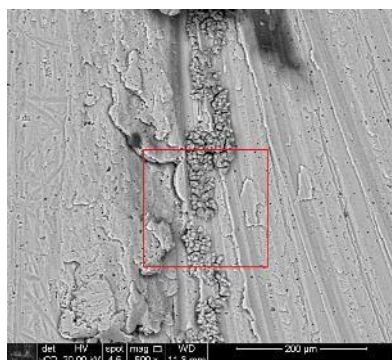
(f) 24h



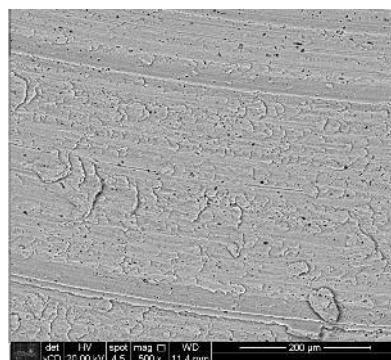


(g) Estado final

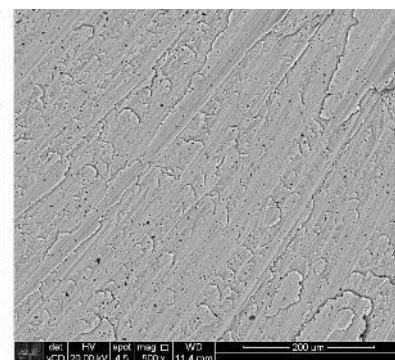
**Fig. 5.16:** Zonas (a) 1, (b) 2 e (c) 3 da Fig. 5.15 (g). O retângulo em (a) é apresentado em (d) com maior magnificação e resultados EDS.



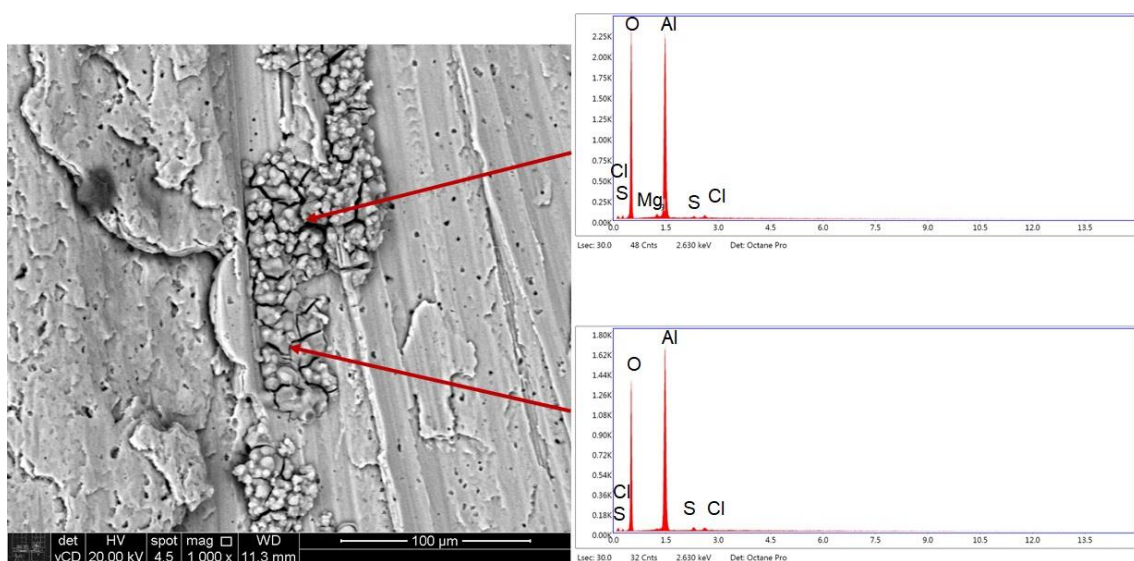
(a) TMAZ-A



(b) Nugget



(c) TMAZ-R



(d)

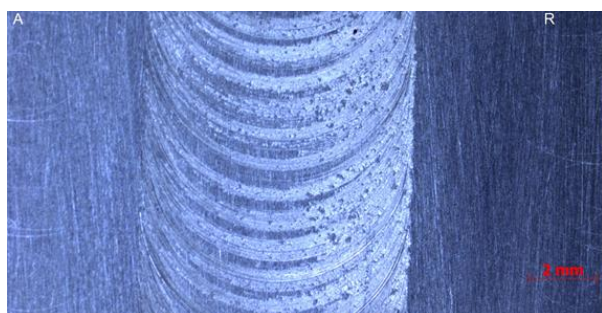
Em trabalhos anteriores relacionados com o tópico, Dick et al. (2017) estudaram a resistência à corrosão da liga AA7050 soldada por FSW e anodizada em banho de ácido sulfúrico. Nesse caso, os autores destacaram por Eletrodo Vibratório de Varredura como para imersão em eletrólito NaCl 0,1M, a amostra apresentou uma superfície livre de pites até aproximadamente 2h de imersão, tempo que foi definido como um período de incubação durante o qual ocorre a remoção do ar dos poros, seguido de um enchimento dos mesmos com o eletrólito e finalmente a difusão dos íons  $\text{Cl}^-$  até a camada barreira. Referente à zona mais suscetível à corrosão, os autores (DICK et al., 2017) realçam que o desenvolvimento do ataque começa no nugget, região onde foi atingida a menor espessura de camada anódica e, além do mais, existem vazios que têm como origem a passagem da ferramenta sobre o substrato base durante a soldagem, os quais, posteriormente, desenvolvem uma camada irregular na anodização. Diferente dos resultados apresentados por Dick et al. (2017), neste estudo o processo corrosivo não começou na região de menor espessura (Tabela 5.1), de forma que o início deve ter outra origem. Assim sendo, é destacado como o fenômeno corrosivo começa na TMAZ-A, zona onde o efeito mecânico é maior quando comparado com a TMAZ-R no substrato base (QUEIROZ et al., 2019) e, além do mais, esta foi a região onde foi observado uma maior quantidade de defeitos na AAO por MEV (Fig. 5.8 (a)). Desta forma, é sugerido que na anodização da liga AA2024-T3 soldada por FSW em banho de TSA o início do fenômeno corrosivo está associado com zonas onde a deformação é maior. Finalmente, é importante destacar que os precipitados presentes na microestrutura das ligas 2024 e 7050 são de naturezas diferentes e possuem diferentes sensibilidades ao calor gerado durante o processo de soldagem, o que pode explicar as diferenças.

### 5.3.2 Ensaio de imersão em solução NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

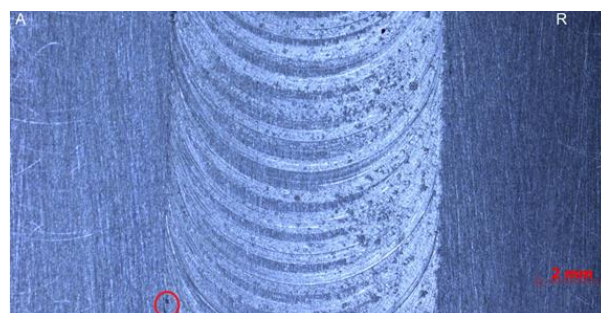
Na Fig. 5.17 são apresentadas as imagens obtidas em uma amostra sem anodizar e novamente lixada com papel abrasivo de SiC #1200 após imersão em solução de NaCl 0,1M no estado inicial e depois de 30 minutos, 3 horas, 6 horas e 24 horas, respectivamente. A evolução do processo de corrosão aconteceu com o mesmo padrão desenvolvido no ensaio com ágar-ágar (gel), onde o fenômeno corrosivo começa na fronteira TMAZ/HAZ (A) (Fig. 5.17 (b)), de forma que possivelmente existe uma tendência ao processo iniciar em zonas onde o efeito mecânico (*i.e.* energia armazenada) é maior, o qual foi relacionado por Zhang et al. (2019) com uma menor estabilidade termodinâmica. Posteriormente, a evolução ocorre na fronteira TMAZ/HAZ (R) (Fig. 5.17 (c)). A área atacada cresce até o final do ensaio (Fig. 5.17 (e)), e sua intensidade é maior novamente na TMAZ do lado do retrocesso no final. A Fig. 5.18 mostra imagens obtidas por MEV (sem remoção dos produtos de corrosão) no retângulo vermelho da Fig. 5.17 (e), onde se destaca como na TMAZ-R (Fig. 5.18 (a)) a matriz apresenta uma maior intensidade de ataque quando comparada com a HAZ-R (Fig. 5.18 (b)), o qual pode ser consequência de um possível fenômeno de proteção. Igualmente, a Fig. 5.18 (b) confirma o desenvolvimento de trincheiras ao redor de IMs catódicos como aqueles com teores de Si e Fe como confirmado por EDX, o qual é descrito na literatura (BOAG et al., 2010).



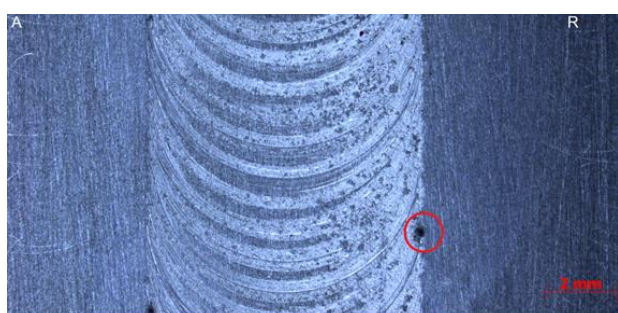
**Fig. 5.17:** Imagens fotográficas de ensaio de imersão para amostra da liga 2024 sem anodizar no (a) estado inicial, (b) 30 minutos, (c) 3 horas, (d) 6 horas, (e) 24 horas. Os círculos destacam pequenos pites que nuclearam quando comparado com a imagem anterior.



(a) Estado inicial



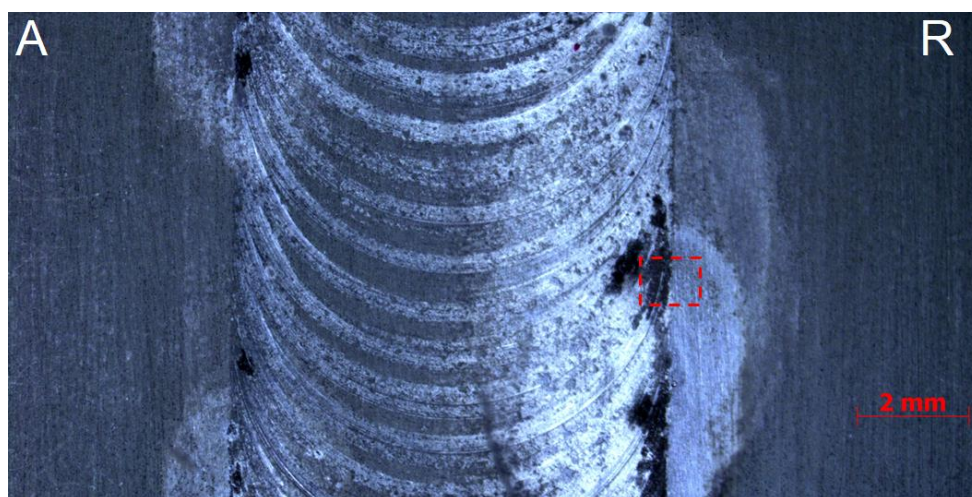
(b) 30 min



(c) 3h

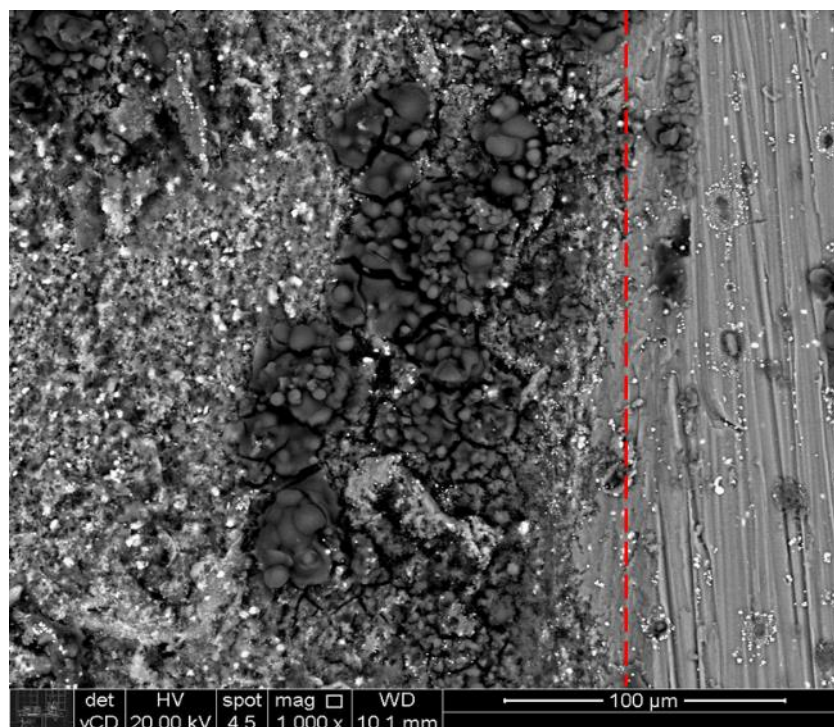


(d) 6h

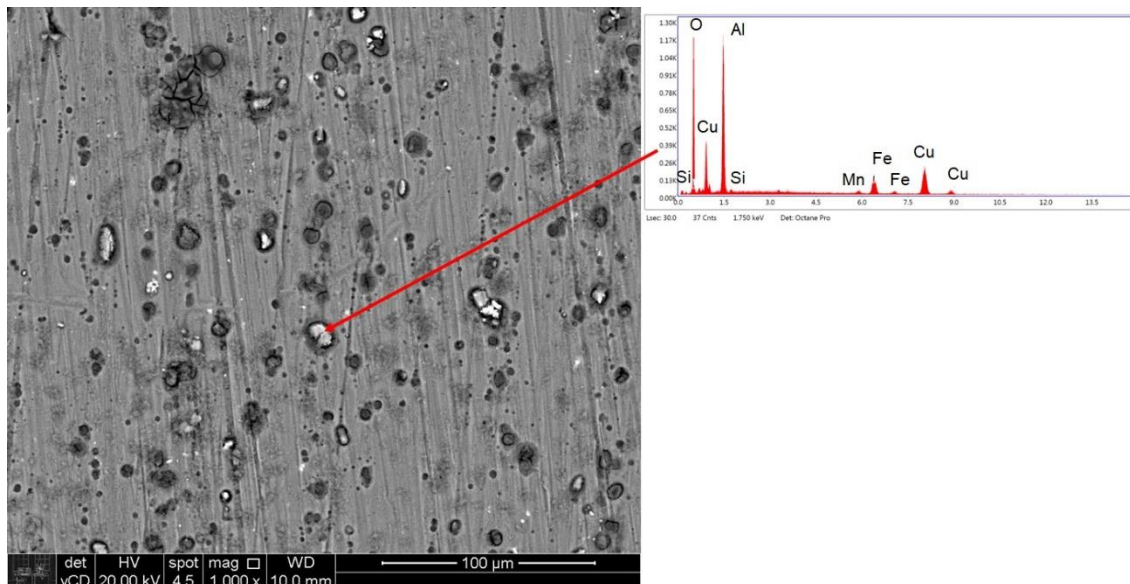


(e) 24h

**Fig. 5.18:** MEV na (a) fronteira TMAZ-R/HAZ-R e (b)HAZ-R após 24h de imersão em NaCl 0,1M. Não houve remoção dos produtos de corrosão.



(a) TMAZ-R



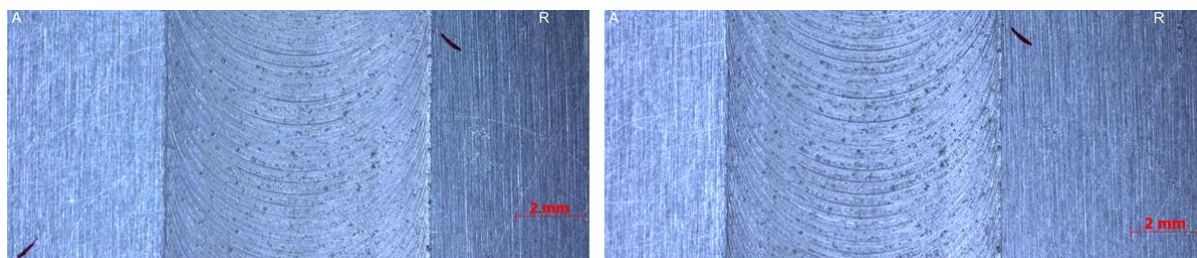
(b) HAZ-R

Para o caso da amostra anodizada, a Fig. 5.19 apresenta o estado inicial e após 24 de imersão em solução NaCl 0,1M, respectivamente. Nesta oportunidade, não se observam pites na superfície no tempo final do ensaio (Fig. 5.19 (b)), o qual pode ter como causa (i) a menor concentração de NaCl neste ensaio (no gel se utilizou solução com concentração NaCl 0,6 M); (ii) o impedimento à livre movimentação dos íons no



ambiente do gel, que potencializa o ataque nas regiões mais frágeis (MILAGRE et al., 2020). Em outros trabalhos (USMAN, SCENINI & CURIONI, 2020) é destacado como mudanças nas condições do ensaio até com o mesmo eletrólito como no caso do teste de imersão e o *Salt Spray Test* podem gerar resultados diferentes por causa das condições do fluido, sendo que no primeiro é utilizado um fluido estagnado e, para o segundo, ele é continuamente renovado. Entretanto, os resultados deste ensaio confirmam a melhor resistência à corrosão da liga anodizada.

**Fig. 5.19:** Ensaio de imersão para a amostra anodizada no (a) estado inicial e após (b) 24h.



(a) Estado inicial

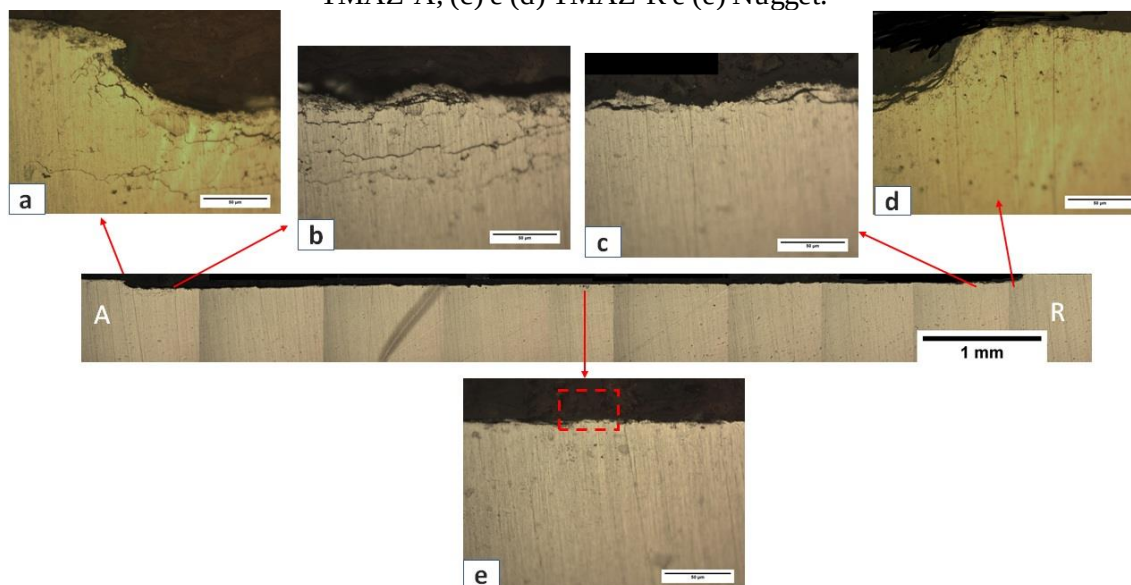
(b) 24 h

5.3.3 Ensaio de corrosão intergranular no substrato base segundo a Norma ASTM G110 para uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e sem anodizar.

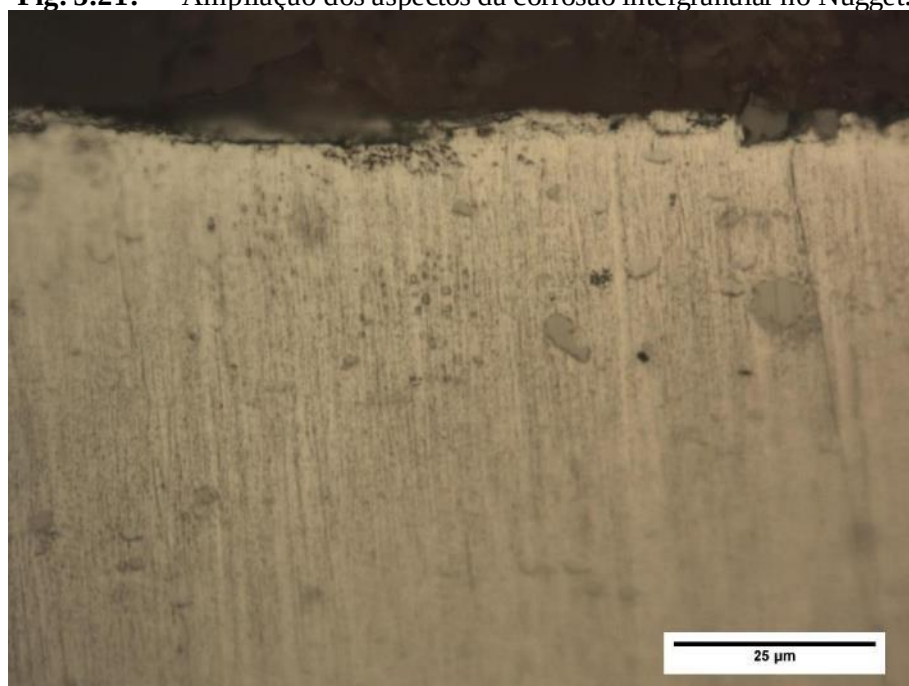
A Fig. 5.20 apresenta a seção transversal de uma amostra da liga 2024 soldada por FSW (não anodizada) após 20 horas de imersão com o procedimento estabelecido na norma ASTM G110. Nas regiões correspondentes à TMAZ do lado do avanço (Fig. 5.20 (a) e (b)) o ataque intergranular atinge profundidades de até 55  $\mu\text{m}$  aproximadamente, progredindo entre os grãos e, para o caso da Fig. 5.20 (b), aparentemente ocorre o destacamento do material da superfície. Por outro lado, na TMAZ-R (Fig. 5.20 (c) e (d)) na superfície se observa um aparente destacamento de grãos, de forma que estabelecer uma profundidade do ataque não parece correto (já que a superfície original do material deve ter sido destacada e não aparece nessa micrografia). Para o nugget, a maioria das regiões não apresentaram evidências de IGC, sendo que em áreas como a destacada na Fig. 5.20 (e) o ataque é apenas observável na magnificação máxima estabelecida na norma ASTM G110 (500x), de forma que uma maior magnificação (1000X) é apresentada na Fig. 5.21, onde a profundidade do ataque é de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 5.20:** Seção transversal de uma amostra após 20 horas de imersão no eletrólito estabelecido na norma ASTM G110 (ensaio de corrosão intergranular) em diferentes zonas da solda: (a) e (b) TMAZ-A; (c) e (d) TMAZ-R e (e) Nugget.

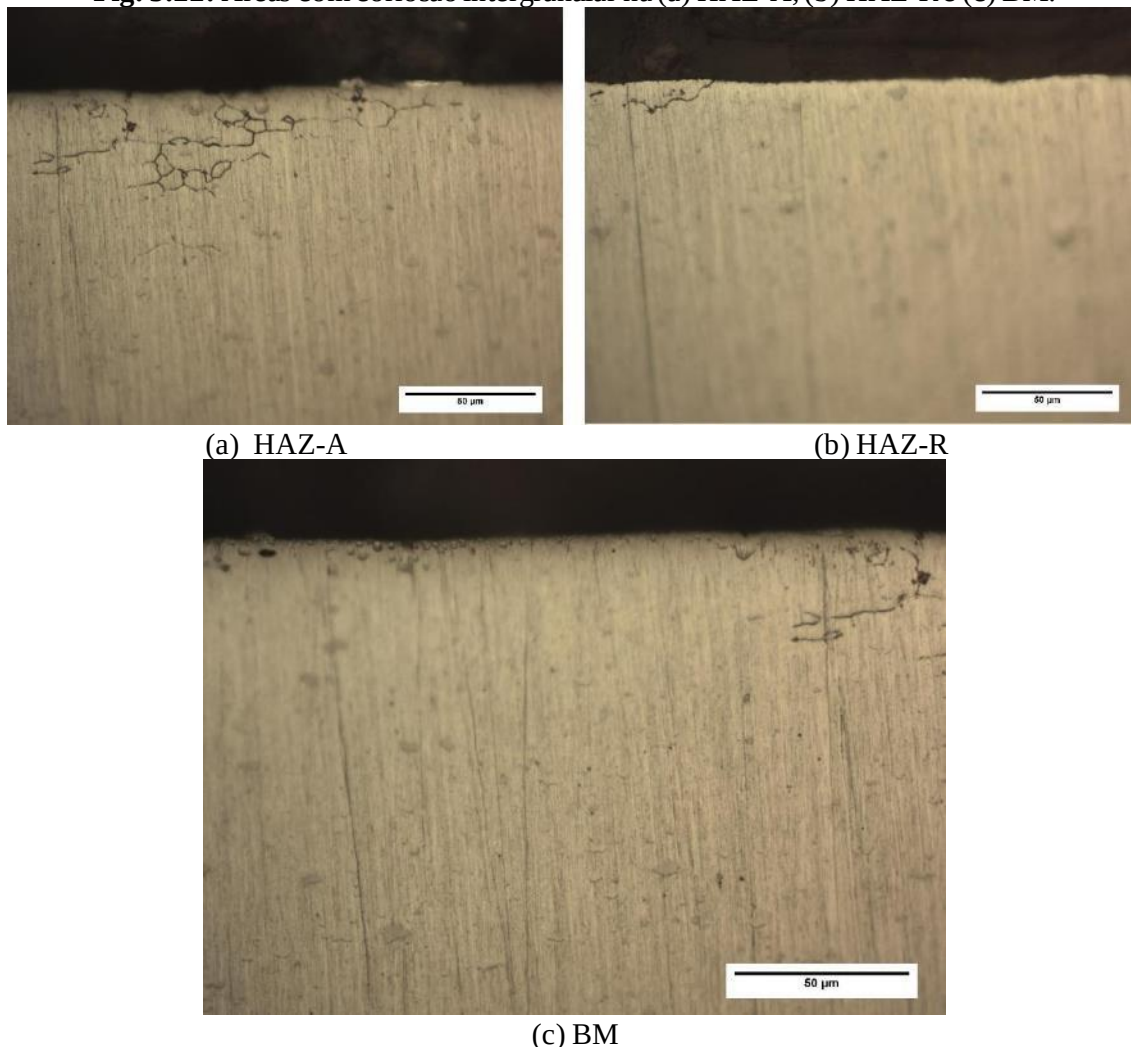


**Fig. 5.21:** Ampliação dos aspectos da corrosão intergranular no Nugget.



Para o caso das regiões fora do cordão de solda, as áreas com presença de corrosão intergranular foram reduzidas se comparadas com as TMAZ, porém não inexistentes. Neste sentido, a Fig. 5.22 apresenta algumas zonas com presença de IGC na HAZ-A, HAZ-R e BM, respectivamente. É importante destacar que para o caso do BM (Fig. 5.22 (c)), o ataque foi apenas observado nessa área particular e teve uma profundidade de 25  $\mu\text{m}$  aproximadamente, de forma que não se considera um comportamento usual. Para o caso das HAZ, foi destacado como na HAZ-A (Fig. 5.22 (a)) o ataque apresenta uma profundidade de aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  enquanto que na HAZ-R (Fig. 5.22 (b)) essa magnitude é de apenas 11  $\mu\text{m}$ .

**Fig. 5.22:** Áreas com corrosão intergranular na (a) HAZ-A, (b) HAZ-R e (c) BM.



Segundo Zhou et al. (2012), para a liga 2024, a IGC é um ataque que começa como corrosão localizada na interseção de aglomerados da fase S no *bulk* do material com contornos de grão que estão conectados com esses IMs, sendo gerada uma frente de corrosão onde a matriz metálica do alumínio é oxidada e os íons  $\text{Al}^{3+}$  hidrolisados. Este processo acidifica a solução rica em íons  $\text{Cl}^-$  e origina um eletrólito altamente agressivo que propaga a corrosão ao longo dos contornos de grão. Desta forma, este processo deve estar favorecido em zonas onde, como a TMAZ-R, a densidade de aglomerados de IMs é maior (QUEIROZ et al., 2019). Assim sendo, para a TMAZ-R (Fig. 5.20 (c) e (d)) é observado um aparente destacamento de material na superfície indicando um forte ataque intergranular. As imagens são semelhantes às apresentadas por Assis (2017), e estão de acordo com o que foi observado tanto de forma macroscópica no teste com o gel e de imersão (Fig. 5.13 (g) e 5.17 (e)) como por MEV (Fig. 5.14 (c)). Igualmente, esta autora (ASSIS, 2017) destacou como no Nugget a IGC pode apresentar menores dimensões se comparada com as zonas vizinhas por causa da maior mistura que ocorre nesta região pela ação do pino, sendo que a possibilidade de obtenção de aglomerados (que foram definidos por Zhou et al. (2012) como necessários para o início deste ataque) é menor. Além dos aglomerados de IMs, Assis (2017) também relacionou a susceptibilidade à IGC com a

densidade de nanoprecipitados alinhados em contornos de grão que observou por TEM (TMAZ>HAZ>BM, de maior para menor), onde se destaca que essas conclusões também concordam com os resultados apresentados na Fig. 5.20, sendo para o Nugget o ataque de apenas 4  $\mu\text{m}$  destacado na Fig. 5.21 deve ser consequência da dissolução e posterior precipitação em forma randômica destes nanoprecipitados (ASSIS, 2017) por causa das altas temperaturas atingidas nesta zona.

5.4. Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) das diferentes amostras em solução de NaCl 0,1M e ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas.

Na Fig. 5.23 são apresentados os diagramas de Nyquist (a), Bode (módulo) (b) e Bode (fases) obtidos na faixa de frequências de 100 kHz- 10 mHz após 4 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M, para amostras da liga AA2024-T3 em diferentes condições: sem soldagem e anodizada em TSA (fornecida pelo Coorientador deste trabalho<sup>1</sup> (preto)), soldada e anodizada (vermelho) e soldada e sem anodizar após lixamento desde papel abrasivo de SiC #400 até 1200 e posteriormente polida (rosa). Destacam-se os seguintes aspectos: (i) impedâncias ligeiramente inferiores na amostra soldada por FSW e anodizada quando comparada com a amostra sem soldagem e anodizada, (ii) uma queda de aproximadamente 2 ordens de grandeza no módulo de impedância em baixas frequências da amostra soldada sem anodizar se comparada com outra amostra soldada e anodizada e (iii) distribuições mais largas de ângulos de fases nas condições anodizadas.

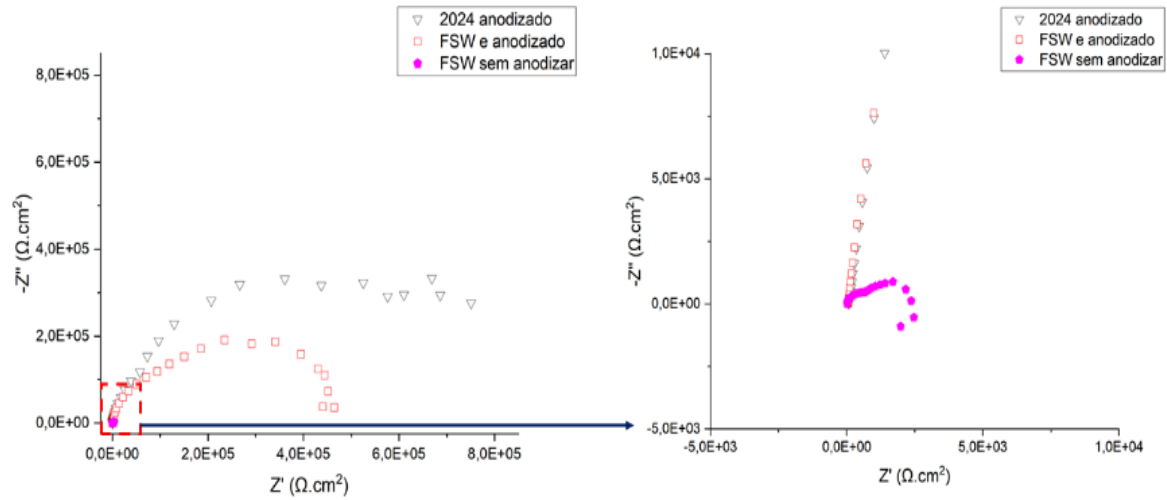
A Fig. 5.24 mostra diagramas de EIS para amostras soldadas e anodizadas em diferentes tempos de imersão (4, 24 e 48 horas), onde é possível observar a diminuição nos valores de impedância com o aumento do tempo de imersão. Todos os diagramas são compostos por duas constantes de tempo capacitivas, cuja definição (separação) aumenta com o tempo de imersão. Para 48 horas de imersão, uma constante de tempo indutiva aparece na região de baixas frequências. Peng et al. (2010), para a liga 7150 não anodizada, atribuíram esta constante de tempo aos estágios iniciais do desenvolvimento da corrosão por pites associados com o enfraquecimento das propriedades protetoras dos filmes de óxido sobre o alumínio.

Os diagramas de impedância para a liga soldada e anodizada (Fig. 5.24) mostram a diminuição contínua do módulo de impedância com o aumento do tempo de imersão, indicando a degradação do material. Para o diagrama de ângulo de fases (Fig. 5.24 (c)), se destaca como as formas das curvas são semelhantes e apresentam uma diminuição dos valores de ângulo de fase em toda a faixa de frequência em função do tempo de imersão.

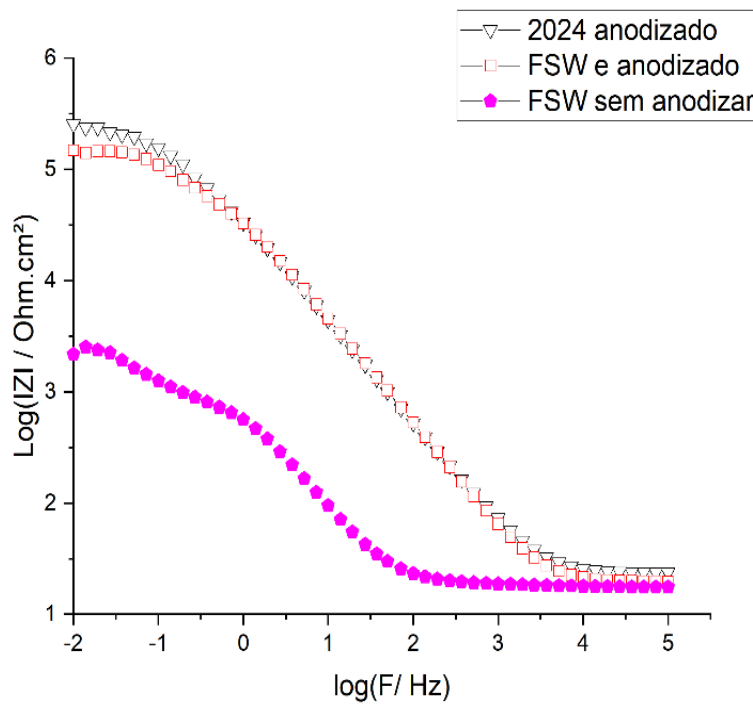
---

<sup>1</sup> O Oscar Prada está trabalhando com a anodização da liga AA2024 na sua tese de doutorado.

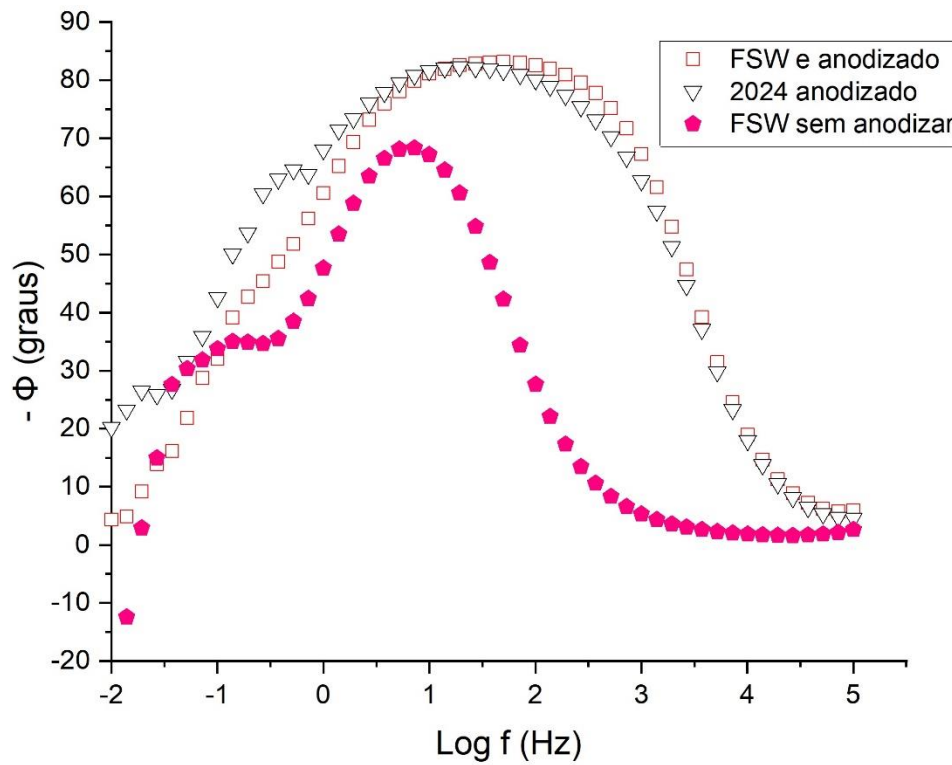
**Fig. 5.23:** Diagramas de EIS para amostras sem soldagem e anodizada; soldada e anodizada; e soldada e sem anodizar após 4 horas de imersão em solução NaCl 0,1 M. (a) Nyquist, (b) Bode (módulo) e (c) ângulo de fases.



(a) Nyquist de amostras em diferentes condições para 4h de imersão em solução NaCl 0,1M.

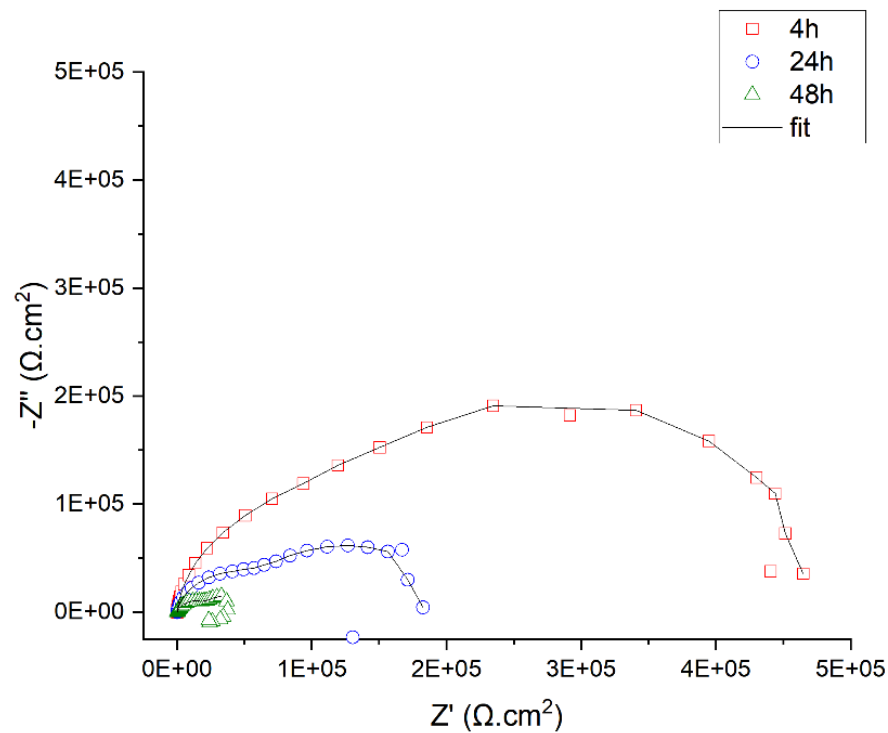


(b) Bode de amostras em diferentes condições para 4h de imersão em solução NaCl 0,1M.

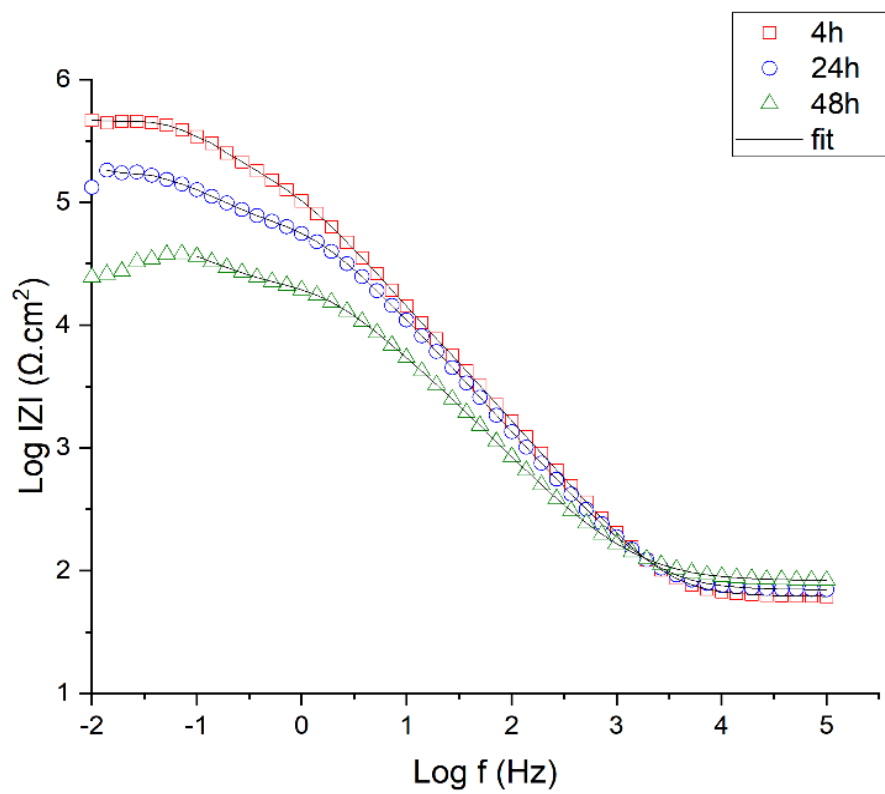


(c) Ângulo de fases de amostras em de amostras em diferentes condições para 4h de imersão em solução NaCl 0,1M.

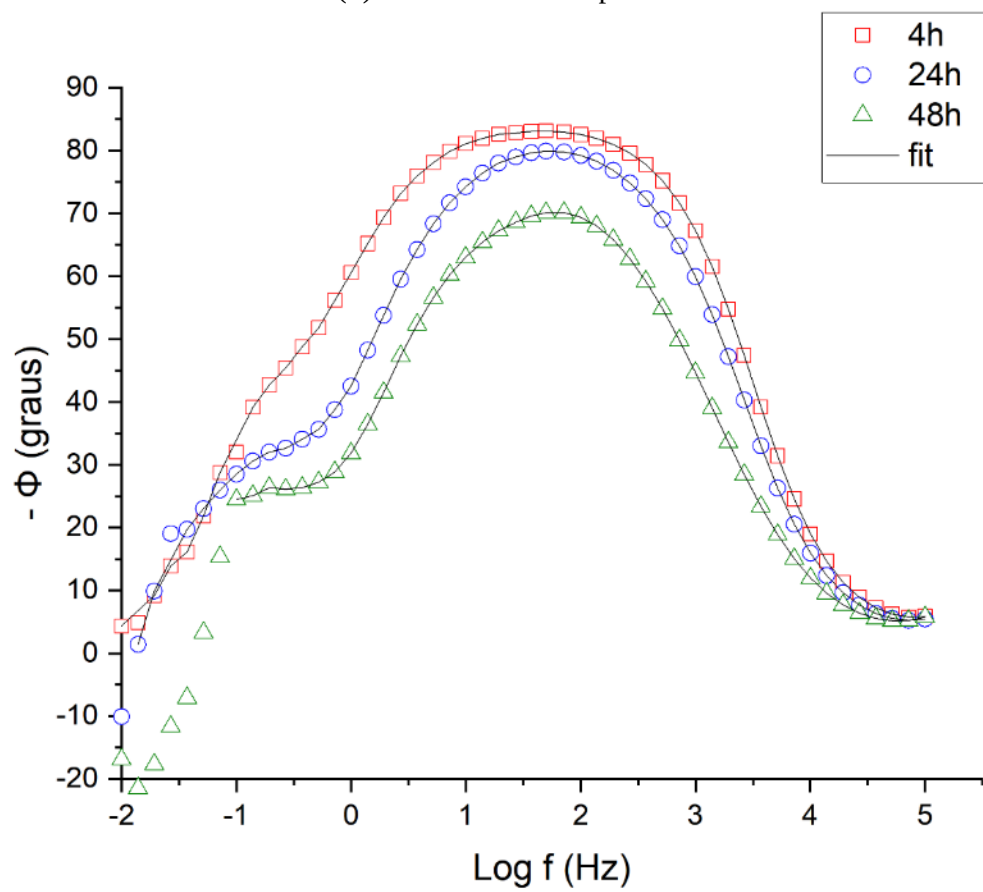
**Fig. 5.24:** Diagramas de EIS em diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 M para amostra da liga AA2024-T3 soldada e anodizada: (a) Nyquist, (b) módulo de impedância e (c) ângulo de fases. Linhas cheias: ajuste dos diagramas com circuito equivalente da Figura 5.25.



(a) Nyquist.



(b) Módulo da impedância.



(c) Ângulo de fases.



Na literatura (BOISIER et al., 2008; GARCÍA-RUBIO et al., 2009; GUADAGNIN, 2017) são apresentados diferentes circuitos equivalentes para o ajuste dos diagramas de impedância de ligas de alumínio anodizadas em TSA sem selagem (como o caso deste estudo). Anteriormente, Prada (2019) ajustou os resultados que obteve para a liga AA2024 clad anodizada nas mesmas condições de anodização (sem selagem) no mesmo eletrólito de imersão com um circuito de apenas uma constante de tempo para tempos de imersão de até 72h, sendo que para maiores períodos de tempo utilizou outro circuito de duas constantes de tempo (correspondentes às camadas porosa e barreira). Porém, é importante destacar que nos seus resultados de EIS, o módulo de impedância foi 3 ordens de grandeza maior em BF após 48 horas de imersão se comparados com os obtidos neste trabalho e, além do mais, os módulos foram virtualmente os mesmo para tempos de imersão de até 72 horas em toda a faixa de frequências, contrário à contínua queda observada na Fig. 5.24 (b). A Fig. 5.25 apresenta o circuito mais simples que oferece um bom ajuste para as respostas capacitivas nos diferentes diagramas (Fig. 5.24 (a), (b) e (c)), onde se destaca que, para os tempos de 24 e 48 horas, os pontos que apresentaram dispersão não foram utilizados (Fig. 5.24 (a), (b) e (c)). Também não foi considerado para o ajuste o comportamento indutivo em BF apresentado pela amostra ensaiada após 48 horas. Este circuito (Fig. 5.25) foi utilizado por Guadagnin (2017) para ajustar os resultados obtidos por EIS para a liga AA2524 anodizada em TSA na mesma voltagem deste trabalho (14V). Nele,  $R_s$  é a resistência do eletrólito,  $CPE_b$  e  $R_b$  são, respectivamente, o elemento em fase constante e resistência associada à camada barreira e  $CPE_{dl}$  e  $R_{ct}$  correspondem ao elemento em fase constante da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga no substrato base em regiões defeituosas da camada de óxido. Esta atribuição de elementos é justificado pela natureza defeituosa da camada de óxido formada durante a anodização, a qual apresenta uma queda de um ordem de grandeza para apenas 48 horas de imersão (Fig. 5.24 (b)) e, além do mais, não propicia o processo de selagem (PRADA, 2019).

Na análise dos resultados de EIS com circuitos equivalentes geralmente se utilizam elementos em fase constante (*Constant Phase Elements-CPE*) e não capacitores puros como consequência das heterogeneidades que se podem encontrar no substrato (ZHAO et al., 2006), sendo que a impedância deste elemento é definida segundo a Equação 5.1, onde  $\omega$  a frequência,  $Q$  é um parâmetro do ajuste e  $\alpha$  é um fator dispersivo da frequência que considera essa não homogeneidade do comportamento capacitivo (PRADA et al., 2019), o elemento em fase constante responde como um capacitor perfeito quando  $\alpha = 1$ .

$$Z_{CPE} = 1/((j\omega)^\alpha \cdot Q) \quad (5.1)$$

No trabalho de Guadagnin (2017) o circuito da Fig. 5.25 foi utilizado para ajuste dos diagramas com tempos de imersão superiores a 48h em amostras da liga AA2524 anodizadas em TSA à mesma voltagem e no mesmo eletrólito deste estudo (NaCl 0,1 M). A autora destaca que a distribuição dos IMs dessa liga quando comparada com a AA2024-

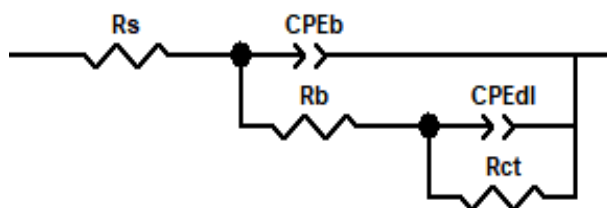
T3 não apresenta tendência à aglomeração. Além do mais, a análise e comparação das micrografias da superfície da liga apresentadas por Guadagnin (2017) com aquelas obtidas no presente trabalho (Fig. 5.5) mostra claramente uma menor densidade de IMs na liga AA2524 o que, certamente, gera uma camada anódica menos defeituosa, circunstância que em diversos trabalhos é correlacionado com uma maior resistência à corrosão em amostras anodizadas (JILANI, NJAH & PONTTHIAUX, 2014; SON et al., 2009). Da mesma forma, na Fig. 5.23 (a) é possível verificar como o processo de anodização fornece uma maior resistência à corrosão para amostras sem soldagem, de modo que a suscetibilidade à corrosão nas diferentes zonas causado possivelmente pelo efeito mecânico da passagem da ferramenta diminui a resistência à corrosão do filme anódico, de forma que se considera apropriado a utilização do circuito da Fig. 5.25 desde o início da imersão para o caso deste trabalho.

Os valores estimados para os diferentes tempos de imersão para os elementos passivos do circuito da Fig. 5.25 estão apresentados na Tabela 5.2 e na Fig. 5.26. Destaca-se que as magnitudes das duas CPEs aumentam com o tempo (Fig. 5.26 (a) e (c)) enquanto que as resistências e o valor do coeficiente  $ab$  diminuem (Fig. 5.26 (a), (b) e (d)), sendo que  $adl$  permanece relativamente constante acima de 0,89 (Fig. 5.26 (c)). O valor da  $R_{ct}$  é ligeiramente superior à  $R_b$  até 24 horas, sendo que para 48 horas os valores são virtualmente os mesmos, demonstrando a contínua deterioração das propriedades protetoras da camada barreira e o aumento da área ativa do eletrodo.

Para 4h de imersão  $ab$  é muito próximo de 1 (0,94), indicando um comportamento próximo ao de um capacitor ideal. Assim, como feito usualmente na literatura (BOISIER et al., 2008; GARCIA-RUBIO et al., 2009), utilizou-se o valor de  $CPE_b$  para estimar a espessura da camada barreira ( $d$ ) segundo a Equação 5.2, onde  $\epsilon^0$  é a permissividade do vácuo ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ),  $\epsilon$  a constante dielétrica da alumina e  $C$  a capacitância da camada barreira. Na bibliografia (BOISIER et al., 2008) geralmente se utiliza  $\epsilon = 10$  para o óxido de alumínio, entretanto, em outros trabalhos (PRADA et al., 2019) utilizam maiores magnitudes (12), estabelecendo como causa fenômenos de hidratação da alumina que podem ocorrer durante a anodização, sendo encontrados valores de até 20 em outros trabalhos (GONZÁLEZ et al., 1999; GARCIA-RUBIO et al., 2009). Assim sendo, usando-se um valor de  $\epsilon = 20$ , é obtida uma espessura de camada barreira de 12,66 nm, valor que se encontra muito próximo aos 1- 1,4 nm/V que são reportados na literatura (GARCÍA-RUBIO et al., 2009) para o espessamento da camada barreira em banhos de anodização ácidos.

$$d = (\epsilon \cdot \epsilon^0)/C \quad (5.2)$$

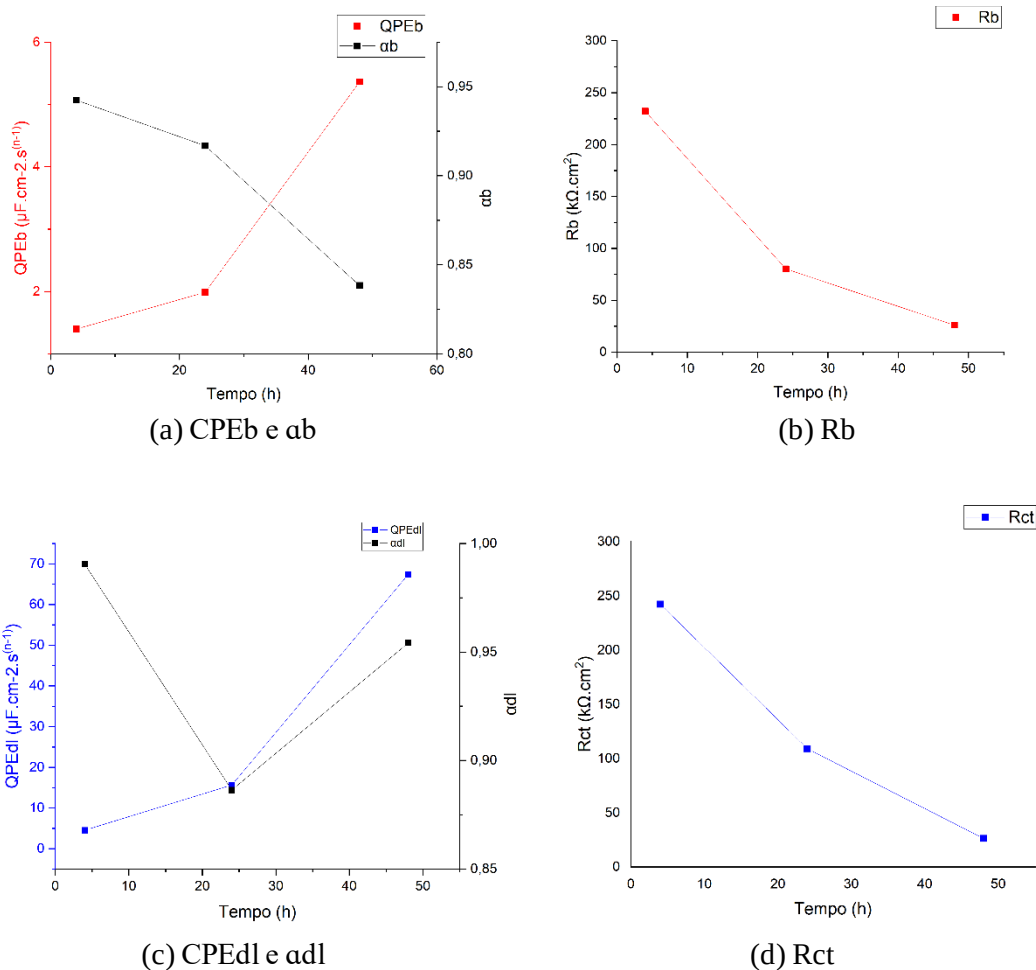
**Fig. 5.25:** Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.



**Tabela 5.2:** Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com o CE da Fig. 5.25 para amostra da liga AA2024 soldada e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 M.

| Tempo (h) | $R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $CPE_b$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$ ) | $\alpha_b$ | $R_b$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n-1)}$ ) | $\alpha_{dl}$ | $R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) |
|-----------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| 4         | 61                                   | 1,4                                                                   | 0,94       | 232                                          | 4,5                                                                      | 0,99          | 242                                             |
| 24        | 70                                   | 2,0                                                                   | 0,92       | 80                                           | 15,7                                                                     | 0,89          | 109                                             |
| 48        | 83                                   | 5,4                                                                   | 0,84       | 26                                           | 67,4                                                                     | 0,95          | 26                                              |

**Fig. 5.26:** Variação dos elementos do circuito equivalente em função do tempo de imersão (a) CPEb e  $\alpha_b$ , (b)  $R_b$ , (c) CPEdl e  $\alpha_{dl}$  e (d)  $R_{ct}$ . Valores obtidos a partir da Tabela 5.2.



Os valores da Tabela 5.2 foram comparados com aqueles obtidos por Guadagnin (2017) para amostras da liga AA2524 anodizadas com potencial fixo em 14V em banho de TSA. Assim, relacionado com a  $R_b$  a autora reportou um valor de  $232 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para um tempo de imersão de 6 horas em eletrólito de NaCl 0,1 M, magnitude que é praticamente a mesma ( $232 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) reportada na Tabela 5.2 para 4 horas. Porém, relacionado com o CPEb, o valor apresentado na Tabela 5.2 para 4 horas de imersão é quase 50% maior que aquele reportado por Guadagnin (2017) para 6 horas, de forma que fica evidenciada a menor resistência à corrosão do material deste trabalho, já que, como destacado por Saeedikhani, Javidi e Vafakhah (2017), em CE maiores valores das resistências significam uma maior dificuldade para o fluxo da corrente, enquanto que menores valores das CPE estão vinculados com capacitâncias que precisam de uma menor carga para estarem carregadas e logo bloquear o fluxo da corrente. Entretanto, Garcia-Rubio et al. (2009), para um tempo de imersão de 1 hora em solução NaCl 0,5M, reportaram uma  $R_b$  de  $832 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para uma amostra da liga AA2024-T3 anodizada em TSA por varredura 0-14 V a  $2,8\text{V}\cdot\text{min}^{-1}$  seguido pela aplicação de um valor constante nesse último potencial por 20 minutos. Este valor é da mesma ordem de magnitude mas quase 4 vezes maior que o obtido neste trabalho, o que pode ser devido aos diferentes parâmetros de anodização.

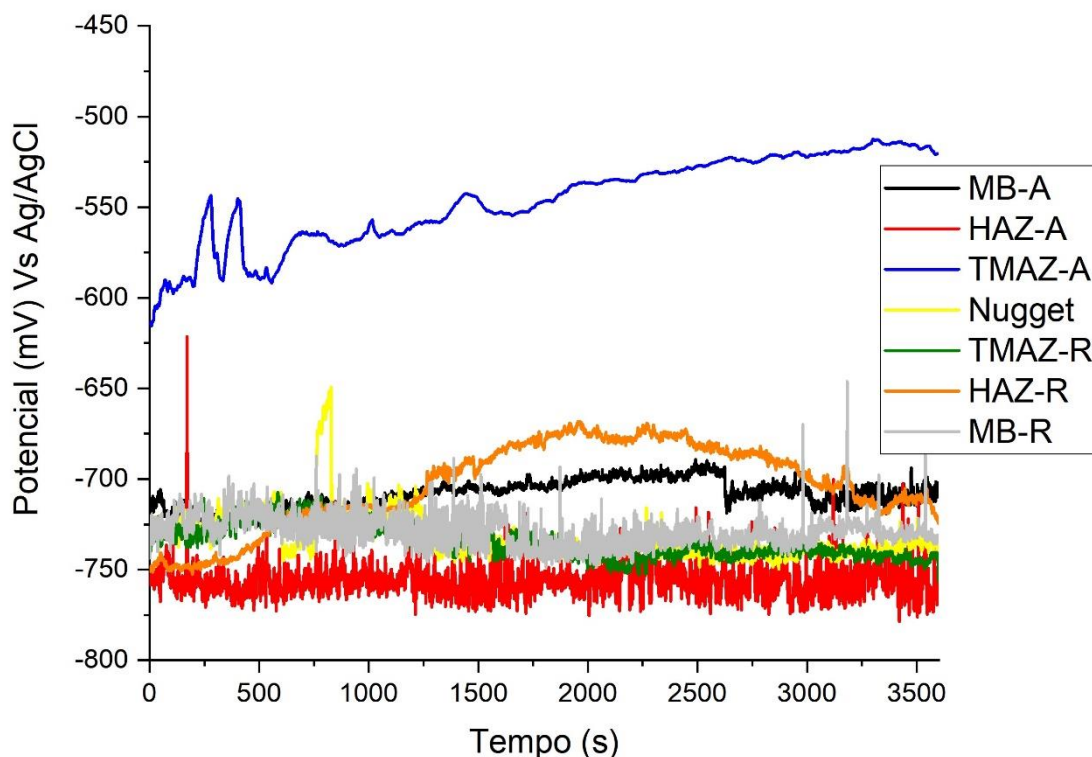
Em estudos com ajuste de CE para ligas de alumínio anodizadas (GARCIA-RUBIO et al., 2009; GUADAGNIN, 2017), quedas no valor da  $R_b$  e aumentos na CPEb como os observados na Fig. 5.26 (a) e (b) estão associados com diminuições da resistência à corrosão. Assim, Garcia-Rubio et al. (2009) destacaram como esse fenômeno se deve ao desenvolvimento do processo corrosivo. Igualmente, Zhao et al. (2005) relacionaram os aumentos nos valores do CPEb com o tempo de imersão com a grande facilidade com a qual o eletrólito penetra os poros para amostras de alumínio de pureza comercial anodizadas sem processos posteriores de selagem. Do mesmo modo, Guadagnin (2017) estabeleceu como essas quedas das  $R_b$  e  $R_{ct}$  estão associadas com aumentos tanto do CPEb quanto do CPEdl em maiores tempos de imersão e têm relação com a aceleração do ataque corrosivo na superfície do eletrodo, de forma que a área sem proteção aumenta e se facilitam as diversas reações de transferência de carga. Para o caso do ab (Fig. 5.26 (a)), a queda deste parâmetro é discutida na literatura (MOUTARLIER et al., 2005; ZHAO et al., 2005), sendo que é amplamente aceito como este comportamento está associado com aumentos na não homogeneidade da camada barreira no fundo dos poros, o qual tem como origem o surgimento de defeitos por causa do ataque do eletrólito. Com respeito ao parâmetro  $\alpha_{dl}$ , não foram encontrados trabalhos nos quais se tivesse reportado um comportamento como o apresentado neste estudo; porém, na literatura (MOUTARLIER et al., 2005; ZHAO et al., 2005) o valor do parâmetro  $\alpha$  de forma geral sempre foi relacionado com a heterogeneidade do elemento do CE, de forma que poderia ser concluído que o substrato base (nos defeitos da camada anódica) deve apresentar um grau de não homogeneidade que parece permanecer relativamente constante no período do ensaio (Fig. 5.26 (c)).

## 5.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS LOCAIS

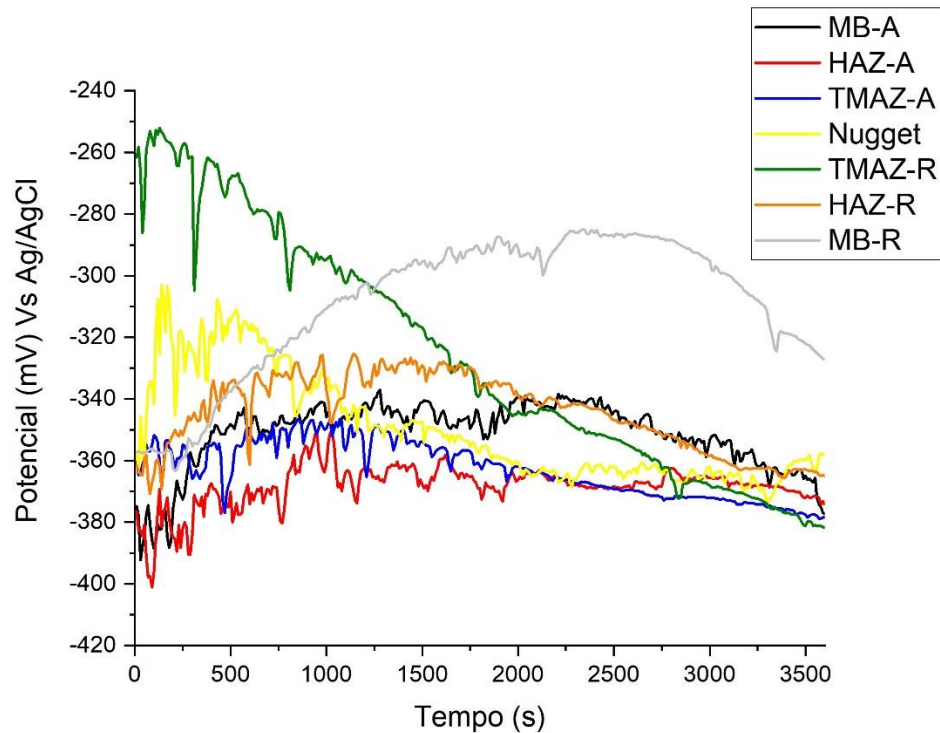
### 5.5.1. Medição do OCP de amostras anodizadas nas diferentes regiões de solda.

A Fig. 5.27 apresenta a variação do OCP para uma hora de imersão em solução 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM NaCl}$  das diferentes regiões de solda de amostras anodizadas, as quais foram colocadas em solução de NaCl 0,1 M por 30 minutos antes do ensaio para ativar a superfície. Para comparar, a Fig. 5.28 mostra os OCP em função do tempo obtidos por Queiroz et al. (2019) para a liga AA2024-T3 soldada por FSW no mesmo eletrólito, porém sem anodizar. Assim, é destacado como nos momentos iniciais de imersão o processo de anodização muda os OCP para menores valores (Fig. 5.27) quando comparados com a amostra sem anodizar (Fig. 5.28 (a)). Porém, no trabalho de Queiroz et al. (2019), o OCP se estabilizou após 24 horas de imersão em valores de aproximadamente -585 e -615 mV vs Ag/AgCl para a TMAZ-A e TMAZ-R (Fig. 5.28 (b)), respectivamente, potenciais mais próximos aos apresentados neste trabalho, os quais se encontraram na faixa -710 até -760 mV vs Ag/AgCl (a exceção da TMAZ-A, cujo potencial final para uma hora de imersão foi de -521 mV vs Ag/AgCl).

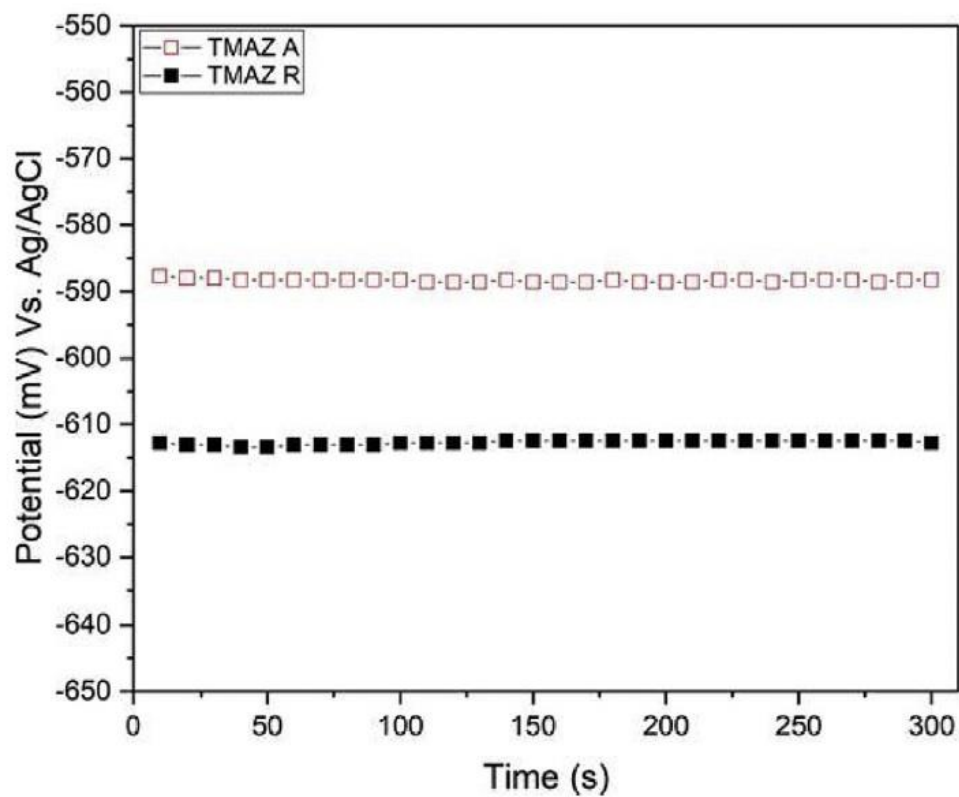
**Fig. 5.27:** OCP em função do tempo de imersão em solução 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM NaCl}$  nas diferentes zonas de soldagem para a liga 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA.



**Fig. 5.28:** OCP em função do tempo de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl nas diferentes zonas de soldagem para uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW sem anodizar. (a) Primeira hora de imersão e (b) após 24 horas de imersão.



(a) Primeira hora de imersão.



(b) Após 24 horas de imersão.

Fonte: Queiroz et al. (2019).

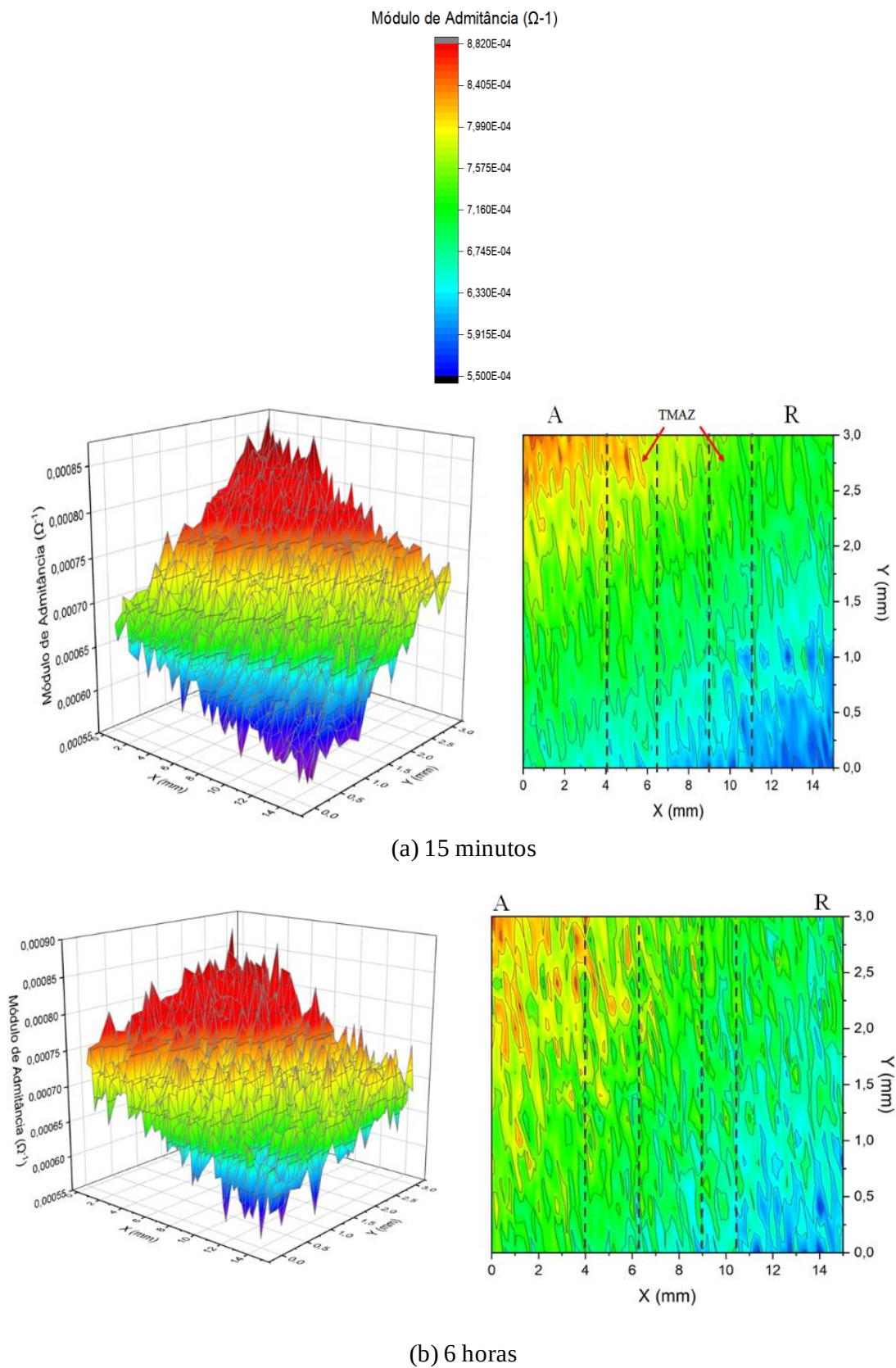


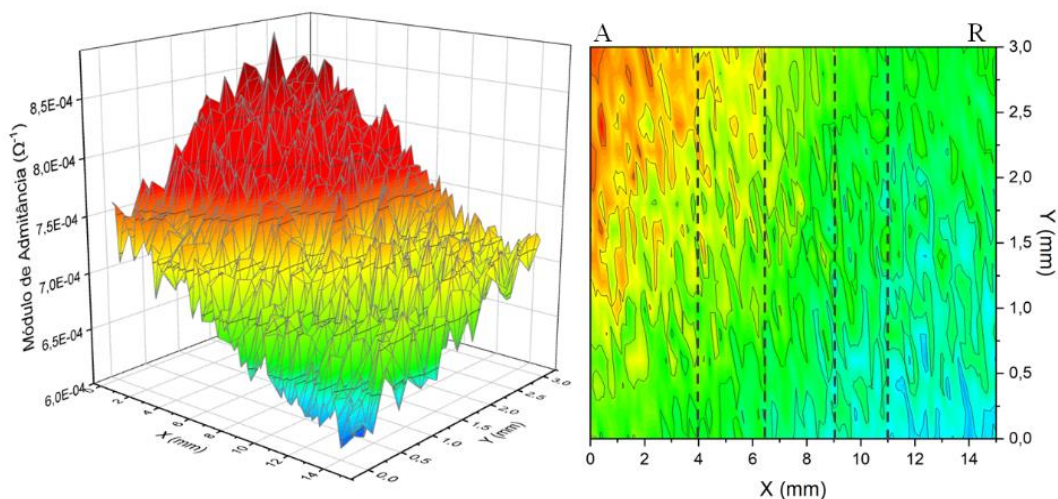
Na literatura não foram encontrados trabalhos que analisassem a variação do OCP nas diferentes regiões de solda para ligas de alumínio soldadas por FSW e anodizadas. Porém é destacável como a zona mais suscetível à corrosão segundo o teste com o gel deste estudo (Fig. 5.15) na condição anodizada apresenta o maior OCP (Fig 5.27), resultados que coincidem com o estabelecido no trabalho de Jilani, Njah e Ponthiaux (2014), onde, para amostras de alumínio de 99,1% de pureza anodizadas em banho de ácido sulfúrico, o maior potencial de corrosão é obtido para amostras deformadas por *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP) e posteriormente anodizadas, o qual foi associado com uma maior tendência à nucleação por pites por causa da proximidade destes valores com o Epit do substrato metálico em contato com o eletrólito nos defeitos da camada, cujo Epit seguia constante após o efeito mecânico; porém, na FSW ocorre um processo de redistribuição dos IMs no substrato base, de forma que não é adequado estabelecer uma relação linear entre deformação- susceptibilidade à nucleação de pites para ligas de alumínio anodizadas.

#### 5.5.2. Espectroscopia de Impedância Local para Mapeamento (LEIM).

Para estudar o comportamento de corrosão para amostras anodizadas comparando o desempenho de cada uma das regiões de solda, foi utilizada a LEIM. Assim, a Fig. 5.29 apresenta os espectros obtidos para diferentes períodos de tempo no primeiro dia de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl, onde a escala de admitância é a mesma para todas as figuras. Desta forma, no início do ensaio (Fig. 5.29 (a)) se observa como, em concordância com os resultados obtidos no teste com o gel (Fig. 5.15), a maior admitância (menor impedância) se encontra na fronteira HAZ/TMAZ (A) (foi colocado o mesmo diagrama em 2D na parte direita de todas as imagens para facilitar a identificação das diferentes zonas), sendo que a localização da fronteira TMAZ/ Nugget foi presumida. Para os tempos de ensaio de 6 horas (Fig. 5.29 (b)) e 12 horas (Fig. 5.29 (c)), se observa uma expansão das zonas mais eletroquimicamente ativas para grande parte da região HAZ/TMAZ (A), de forma que estes sítios apresentam uma queda nas suas impedâncias.

**Fig. 5.29:** LEIM de uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl: (a) 15 minutos, (b) 6h e (c) 12h.

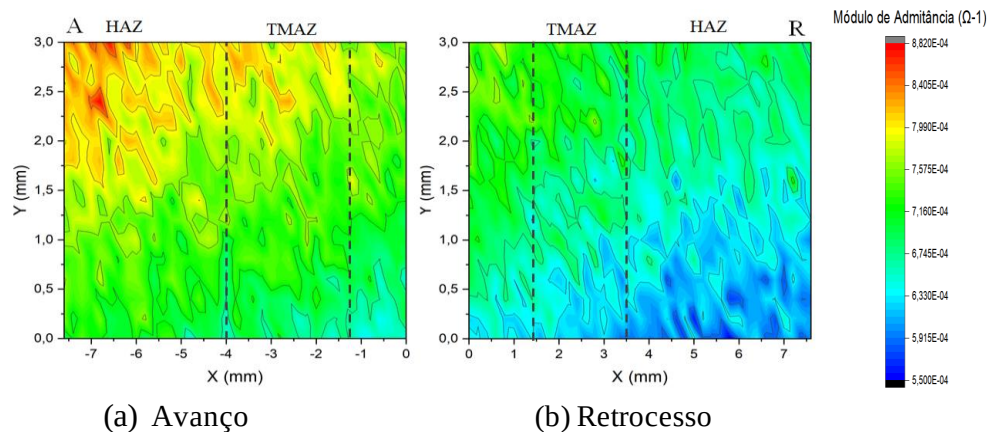




(c) 12 horas

Para 24 horas de imersão, a Fig. 5.30 apresenta o espectro em 2D obtido por LEIM para os dois lados da soldagem. Desta forma, se destaca como as maiores admitâncias seguem do lado do avanço (Fig. 5.30 (a)), onde novamente a zona mais crítica está próxima à fronteira HAZ/TMAZ (A), enquanto que do lado do retrocesso (Fig. 5.30 (b)) de forma geral se observam menores admitâncias. Igualmente, se realça como o Nugget parece ser uma zona intermediária entre as diferentes regiões. Para comparar os dados obtidos com a liga soldada por FSW e sem anodizar (nenhum tratamento prévio), a Fig. 5.31 apresenta o LEIM para 6, 12 e 24 horas de imersão no mesmo eletrólito, respectivamente, onde se destaca como: (i) para as primeiras 24 horas, as maiores admitâncias são encontradas no lado do avanço, o qual concorda com o ressaltado nos diferentes ensaios de corrosão (imersão, gel) para amostras sem anodizar, onde os primeiros pites nuclearam primeiro deste lado e (ii) de um modo geral, a região mais suscetível à corrosão apresenta um comportamento mais uniformemente ativo (maior admitância espalhada por uma maior região) durante todo o período de tempo, o que é compatível com a presença de uma camada de óxido menos protetora.

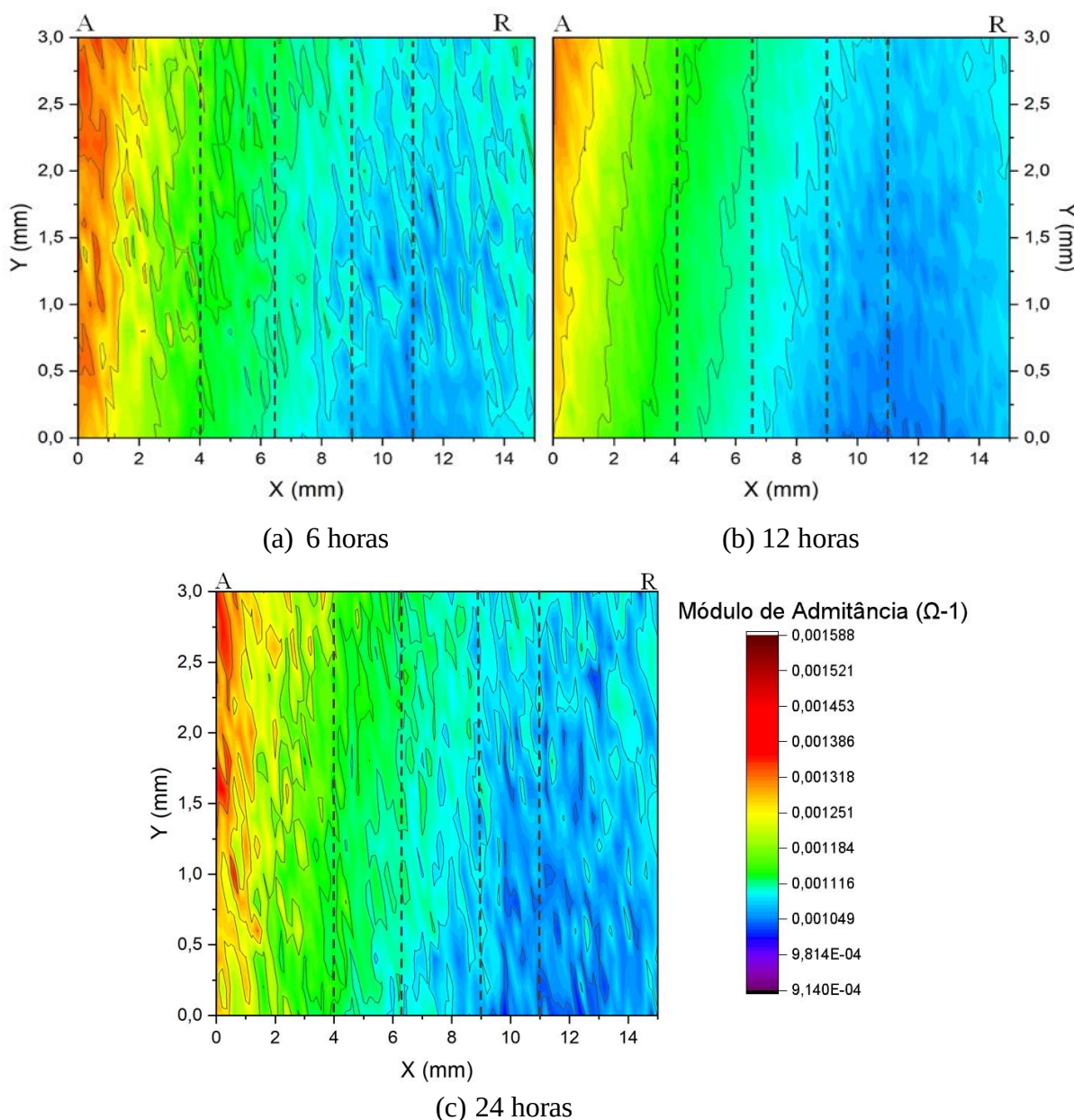
**Fig. 5.30:** LEIM de uma amostra da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA após 24 horas de imersão em 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl (a) no lado do avanço e (b) no lado do retrocesso.



(a) Avanço

(b) Retrocesso

**Fig. 5.31:** LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW (sem anodizar) em solução 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 mM NaCl após (a) 6 horas, (b) 12 horas e (c) 24 horas de imersão.

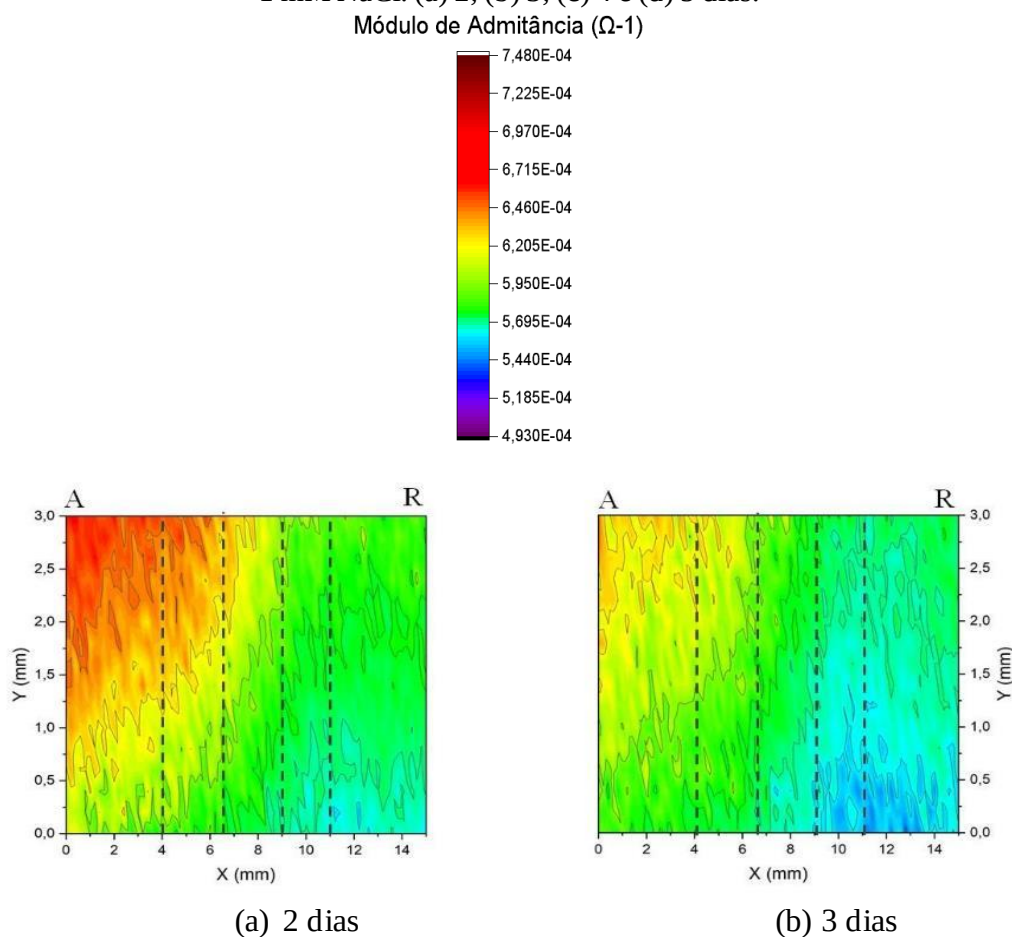


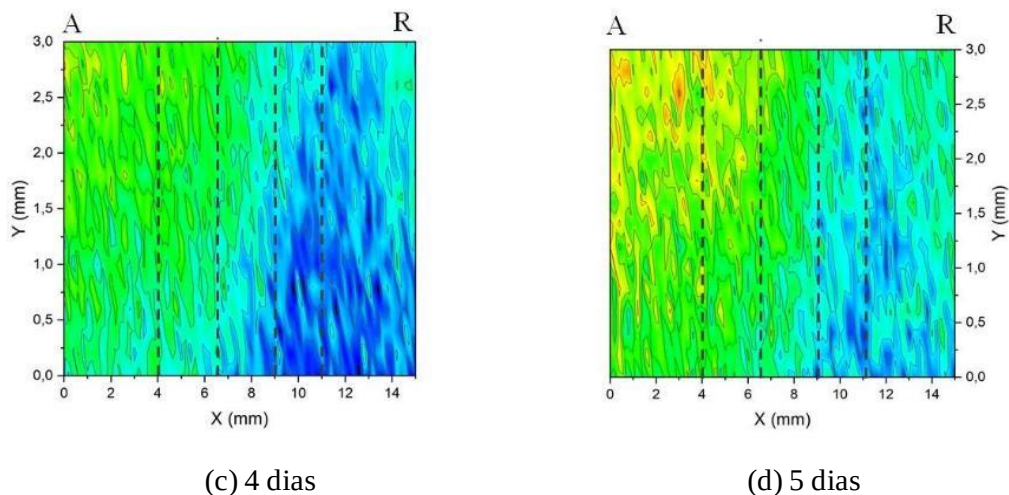
Os gráficos para tempos de imersão maiores que um dia para a amostra da liga soldada e anodizada são apresentados na Fig. 5.32. Neles, se observa inicialmente como a escala das admitâncias diminui quando comparada com o primeiro dia de imersão (Fig. 5.29). Da mesma forma, se destaca como o espectro para 2 dias de imersão (Fig. 5.32 (a)), se comparado com 3 ou 4 dias (Fig. 5.32 (b) e (c), nessa ordem), apresenta uma expansão na redução das admitâncias e, posteriormente, elas aumentam novamente para 5 dias (Fig. 5.32 (d)). Para 6 e 7 dias de imersão (Fig. 5.33), os gráficos foram separados por causa da sua escala de admitância ser muito menor, onde igualmente se observa uma diminuição nas admitâncias até o tempo final do ensaio (Fig. 5.33 (b)). A superfície da amostra de forma macroscópica após o ensaio é apresentada na Fig. 5.34 onde, como



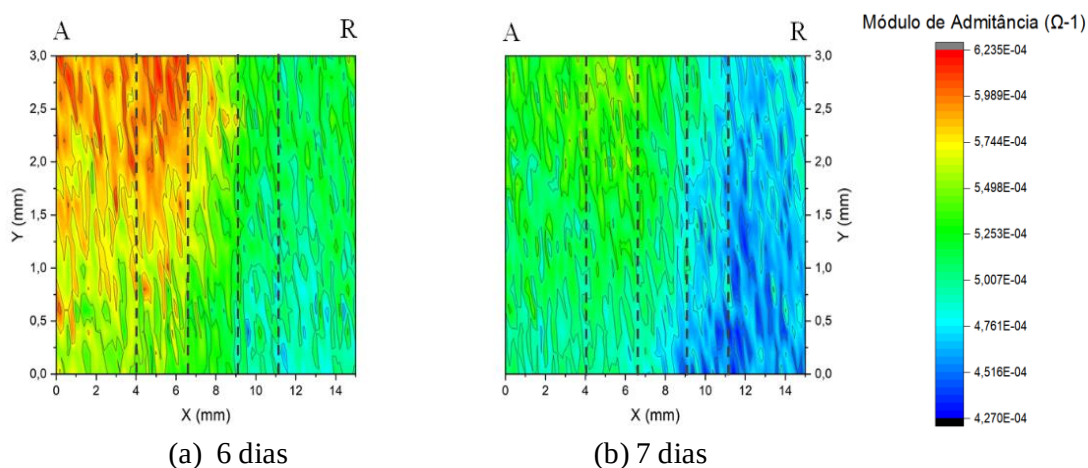
esperado, o ataque com maior intensidade é apresentado na fronteira HAZ/TMAZ (A), porém um pite é encontrado também no nugget, de forma que se pode destacar que em amostras da liga AA2024-T3 soldadas e anodizadas em TSA, a área mais suscetível à corrosão é a fronteira HAZ/TMAZ do lado de avanço, o qual pode ser consequência da formação de uma camada possivelmente irregular e de menores características protetoras por se formar sobre um substrato mais deformado. Além do mais, o nugget também sofreu o ataque do eletrólito para maiores tempos de imersão, o qual pode estar relacionado com essa zona ter a menor espessura de filme anódico (Tabela 5.1) como destacado por Dick et al. (2017) para o caso da liga AA7050 soldada por FSW e anodizada em banho de ácido sulfúrico.

**Fig. 5.32:** LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl. (a) 2, (b) 3, (c) 4 e (d) 5 dias.





**Fig. 5.33:** LEIM da região de solda de amostra da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW e anodizada em TSA para diferentes tempos de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl. (a) 6 dias e (b) 7 dias.

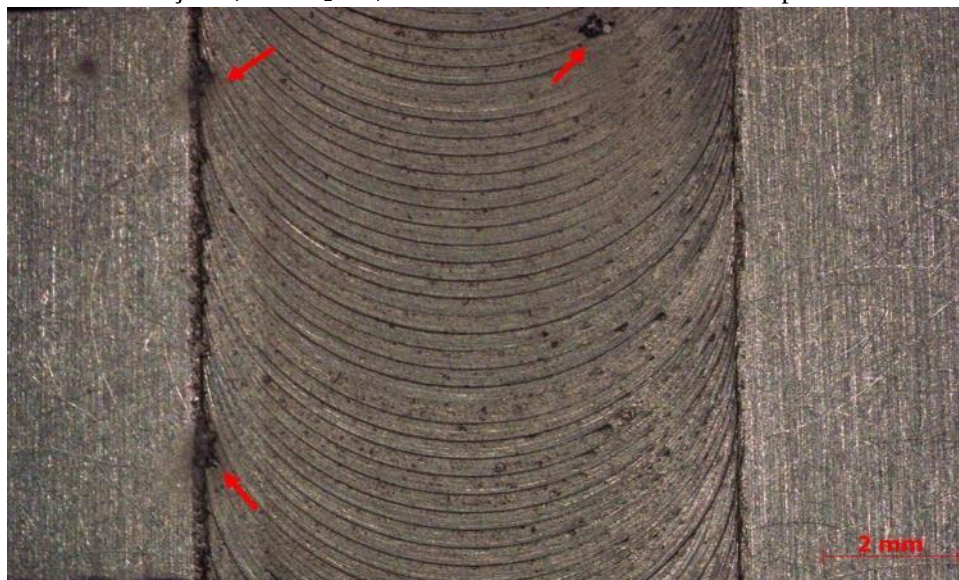


A LEIM é uma técnica que foi utilizada anteriormente para estudar o comportamento eletroquímico sobre amostras metálicas com diferentes tipos de revestimentos (MOUANGA, PUIGGALI & DEVOS, 2013; ZHANG et al., 2015). Assim, Zhang et al. (2015) estudaram a evolução com tempo nas proximidades de um defeito em um revestimento de epóxi sobre a liga de Mg AZ91D; no trabalho, como no presente estudo, a impedância aumentou no período do ensaio em eletrólito de NaCl 0,05 M, fenômeno que foi atribuído à acumulação de produtos de corrosão nos defeitos da camada. Da mesma forma, Mouanga et al. (2013) estudaram por LEIM como um risco na superfície de um aço de baixo carbono com um revestimento de Zn- Ni + cromato afetava a distribuição das impedâncias na superfície, onde para o primeiro dia de imersão em eletrólito NaCl 10 mM foi observado como a maior reatividade eletroquímica *i.e.* maior admitância foi apresentada no meio do risco. Porém, para tempos de imersão maiores de 4 dias os autores destacaram um incremento nos diferentes módulos de impedância, o qual se atribuiu novamente ao desenvolvimento dos produtos de corrosão na superfície do eletrodo de trabalho. Igualmente, Queiroz et al. (2019) também utilizaram a LEIM



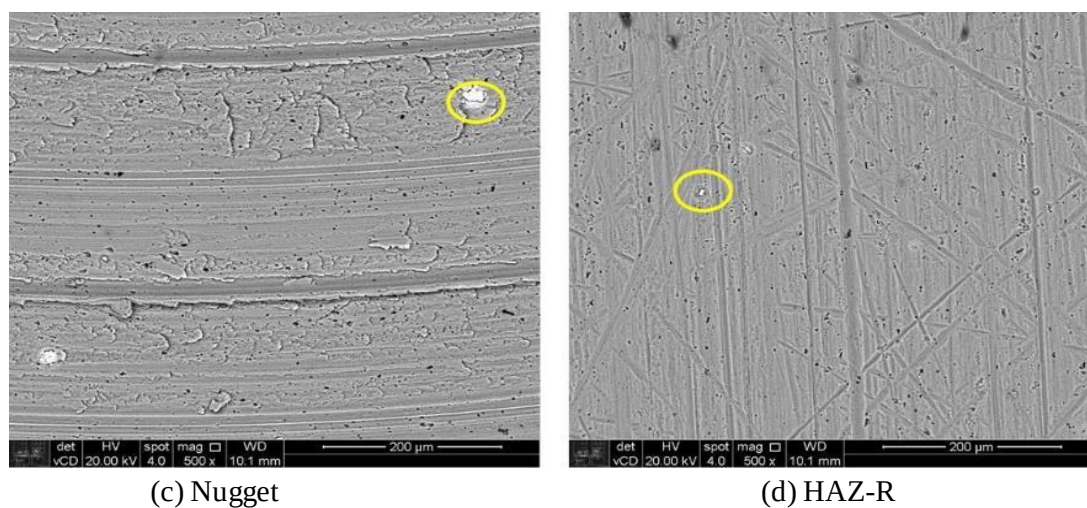
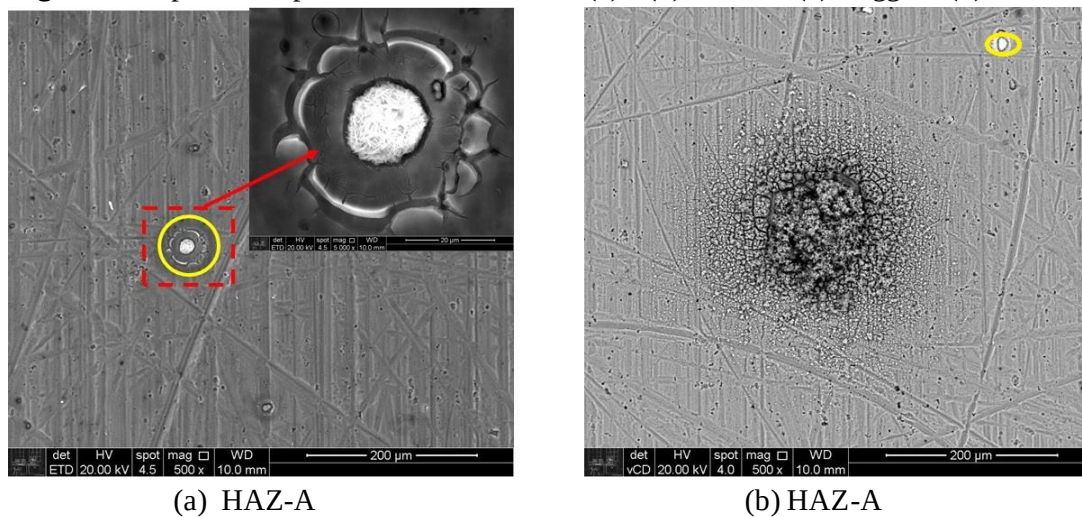
para analisar as admitâncias de uma amostra da liga 2024-T3 soldada por FSW e lixada desde papel abrasivo de SiC #120 até 2500 e posteriormente polida, observando quedas e aumentos nas admitâncias nas 24 horas do ensaio, sendo que no início a atividade eletroquímica foi encontrada dos dois lados da solda, porém se deslocou finalmente para a TMAZ-R no final.

**Fig. 5.34:** Superfície da amostra da liga AA2024-T3 soldada e anodizada após 7 dias de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl. Amostra ensaiada por LEIM.

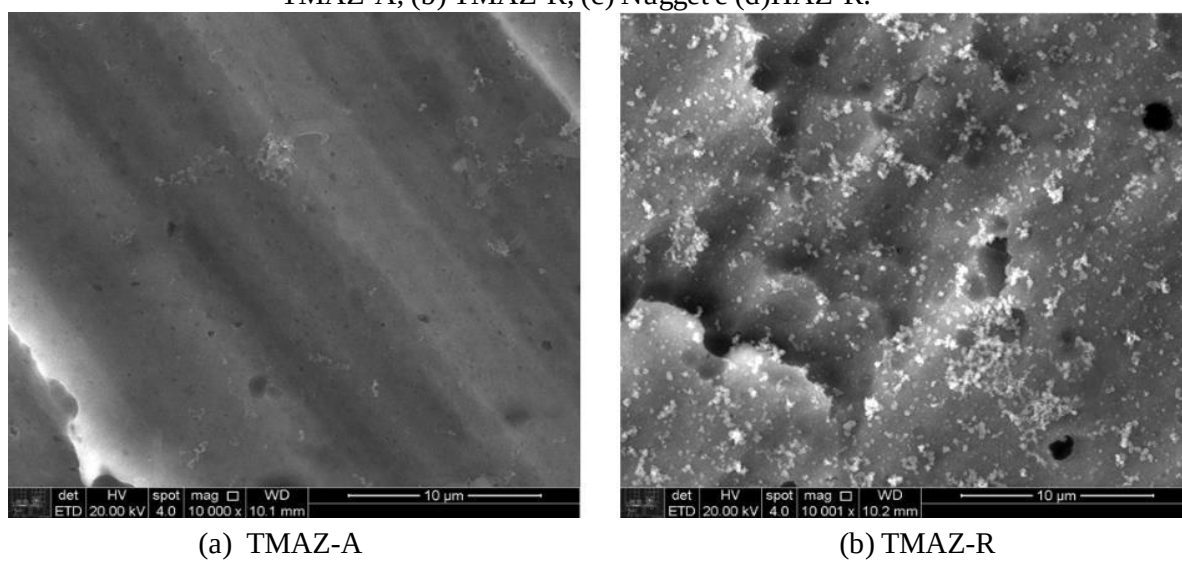


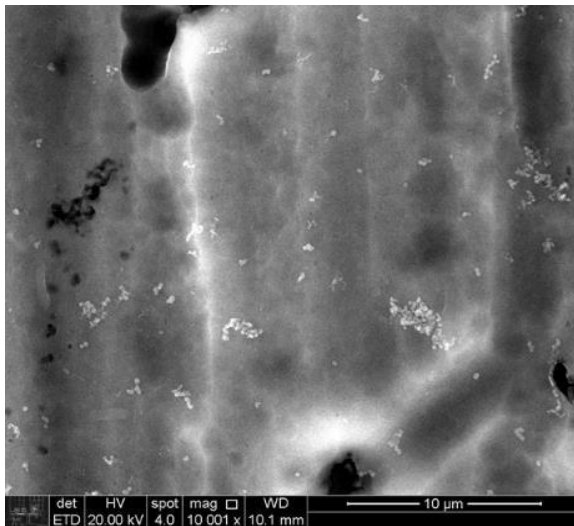
As Fig 5.35 e 5.36 apresentam imagens obtidas por MEV para diferentes superfícies da camada anodizada após os ensaios de LEIM (7 dias de imersão em solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mM NaCl). Assim, a Fig. 5.35 apresenta a degradação na HAZ-A (Fig. 5.35 (a) e (b)), onde se destaca como o ataque na camada anódica é encontrado ao redor dos IMs Al-Cu-Fe-Mn-Si (realçados com círculos amarelos na Fig. 5.35) e em algumas situações na matriz (Fig. 5.35 (b)), enquanto que no nugget (Fig. 5.35 (c)) e HAZ-R (Fig. 5.35 (d)), o ataque parece sempre estar na periferia destes IMs. Contrário às imagens obtidas por MEV para o teste com o gel (Fig. 5.16), é destacado como para maiores tempos de imersão se encontram ataques não diretamente associados aos pites para magnificações semelhantes (500X), o qual pode ser consequência do impedimento à movimentação dos íons no ensaio com o gel (MILAGRE et al., 2020). Para o caso da Fig. 5.36, é apresentada a superfície das TMAZ (A/R), Nugget e HAZ-R (nessa ordem), onde se destaca a precipitação de um composto cuja composição contém S (verificado com EDX) acima da camada anódica que está presente em praticamente todas as superfícies após os 7 dias de ensaio. Por causa do seu teor de S, é sugerido que estes precipitados sejam sulfatos, os quais são apontados como possíveis causas da diminuição nas admitâncias para tempos maiores que um dia (Fig. 5.32 e 5.33). A origem do sulfato pode ser proveniente do eletrólito com possível contribuição dos íons incorporados na camada durante o processo de anodização (PRADA, 2019).

**Fig. 5.35:** Superfícies após 7 dias de imersão da (a) e (b) HAZ-A, (c) Nugget e (d) HAZ-R.

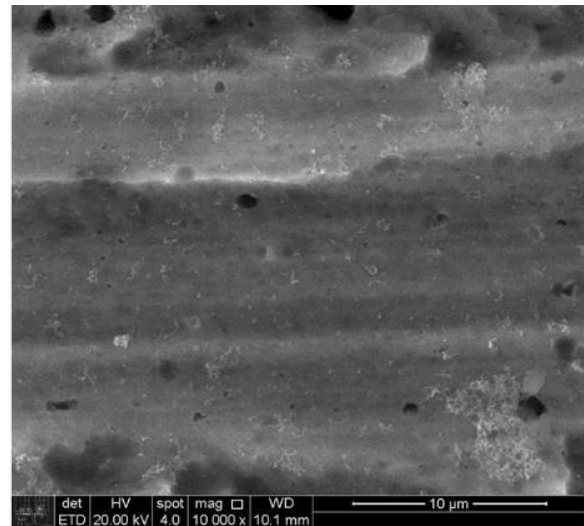


**Fig. 5.36:** Superfícies observadas por elétrons secundários (MEV) após 7 dias de imersão da (a) TMAZ-A, (b) TMAZ-R, (c) Nugget e (d)HAZ-R.





(c) Nugget



(d) HAZ-R

## 6. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos do presente estudo, é possível concluir que:

- A microestrutura da liga soldada por FSW muda para as diferentes regiões da solda, sendo que nas duas TMAZ (avanço e retrocesso) os grãos são alongados na direção da passagem da ferramenta, enquanto que no nugget são observados grãos que apresentam as menores dimensões de todas as regiões.
- A superfície da camada de óxido formada sobre o cordão de solda apresenta uma grande quantidade de sulcos e morfologias diferentes, o qual pode estar relacionado com a camada anódica se formar sobre superfícies de texturas irregulares.
- As imagens obtidas por MEV sugerem que para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA, os IMs do tipo Al-Cu-Fe-Mn-Si bloqueiam o crescimento da camada anódica gerada na anodização em banho de ácido tartárico sulfúrico.
- A espessura da camada anódica gerada na anodização da liga AA2024-T3 não é homogênea, apresentando as menores dimensões no Nugget e sendo aproximadamente constante nas outras regiões da solda fora dela.
- Como demonstrado pelos ensaios de sol-gel e de imersão, para liga AA2024 soldada e sem anodizar o ataque corrosivo apresenta maior intensidade na TMAZ-R para maiores tempos de imersão, o qual pode ter como origem a maior quantidade de aglomerados de intermetálicos deste lado da solda propiciando a formação de células de corrosão estáveis. Este ataque também progride através dos contornos de grão do *bulk* do material, resultando em destacamento dos grãos, como demonstrado no ensaio de corrosão intergranular.
- Para a liga AA2024 soldada por FSW e anodizada em ácido tartárico sulfúrico, a área que apresenta menor resistência à corrosão é a fronteira TMAZ/HAZ (A), de forma que o efeito mecânico que a soldagem gera nesta zona parece influir nas características finais protetoras da camada anódica. Porém, para maiores tempos de imersão, o ataque também se desenvolve no Nugget, o qual pode estar relacionado com a menor espessura do filme anódico nesta zona.
- Durante a imersão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada em eletrólito NaCl 0,1 M, a camada barreira perde as suas propriedades protetoras, enquanto que as reações de transferência de carga na superfície do substrato base são favorecidas.
- Ensaios feitos por LEIM confirmaram como a fronteira HAZ/TMAZ (A) da liga AA2024-T3 soldada por FSW e anodizada apresenta o maior módulo de admitância, confirmando sua maior atividade eletroquímica. Diminuições neste módulo com o tempo de imersão foram associadas com a precipitação de sulfatos na superfície da amostra.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abodi, L. C., DeRose, J. A., Van Damme, S., Demeter, A., Suter, T., & Deconinck, J. (2012). Modeling localized aluminum alloy corrosion in chloride solutions under non-equilibrium conditions: steps toward understanding pitting initiation. *Electrochimica acta*, 63, 169-178.

ASM International, Aluminum and aluminum alloys, in: J.R. Davies (Ed.), ASM Specialty Handbook, DAVIS AND ASSOCIATES, 1993.

Assis, C. M. D. Estudo do comportamento de corrosão de ligas de alumínio soldadas por fricção (FSW) utilizando técnicas eletroquímicas globais e locais (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Beck, G., & Petrikowski, K. (2008). Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 202(21), 5084-5091.

BIRBILIS, N., & BUCHHEIT, R.G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, p. B140-B151, 2005.

BOAG, A., HUGHES, A., GLENN, A., MUSTER, T., & MCCULLOCH, D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corrosion Science*, Vol. 53, p. 17–26, 2010.

Boag, A. E. H. A., Hughes, A. E., Wilson, N. C., Torpy, A., MacRae, C. M., Glenn, A. M., & Muster, T. H. (2009). How complex is the microstructure of AA2024-T3?. *Corrosion Science*, 51(8), 1565-1568.

Boisier, G., Pébère, N., Druetz, C., Villatte, M., & Suel, S. (2008). FESEM and EIS study of sealed AA2024 T3 anodized in sulfuric acid electrolytes: influence of tartaric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11), C521-C529.

Bousquet, E., Poulon-Quintin, A., Puiggali, M., Devos, O., & Touzet, M. (2011). Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint. *Corrosion Science*, 53(9), 3026-3034.

Cam, G., & Mistikoglu, S. (2014). Recent developments in friction stir welding of Al-alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(6), 1936-1953.

Chung, C. K., Liao, M. W., Lee, C. T., & Chang, H. C. (2011). Anodization of nanoporous alumina on impurity-induced hemisphere curved surface of aluminum at room temperature. *Nanoscale research letters*, 6(1), 1-6.

Curioni, M., De Miera, M. S., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Ferguson, J. (2008). Macroscopic and local filming behavior of AA2024 T3 aluminum alloy during anodizing in sulfuric acid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(8), C387.

Curioni, M., Roeth, F., Garcia-Vergara, S. J., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Ferguson, J. (2010). Enrichment, incorporation and oxidation of copper during anodising of aluminium–copper alloys. *Surface and Interface Analysis: An International*



*Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 42(4), 234-240.

Curioni, M., Skeldon, P., Koroleva, E., Thompson, G. E., & Ferguson, J. (2009). Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behavior of AA 2024 T3 aluminum alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(4), C147.

De Abreu, C. P., Costa, I., De Melo, H. G., Pébère, N., Tribollet, B., & Vivier, V. (2017). Multiscale electrochemical study of welded Al alloys joined by friction stir welding. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(13), C735.

De Miera, M. S., Curioni, M., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010). The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corrosion Science*, 52(7), 2489-2497.

Dick, P. A., Knörnschild, G. H., & Dick, L. F. (2017). Anodising and corrosion resistance of AA 7050 friction stir welds. *Corrosion Science*, 114, 28-36.

Diggle, J. W., Downie, T. C., & Goulding, C. W. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3), 365-405.

Donatus, U., Ferreira, R. O., Mogili, N. V. V., de Viveiros, B. V. G., Milagre, M. X., & Costa, I. (2018). Corrosion and anodizing behaviour of friction stir weldment of AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 493-511.

European Chemicals Agency (2017), Authorisation List. <https://echa.europa.eu/authorisation-list/-/dislist/details/0b0236e1807dfaad>

FONDA, R., BINGERT, J., & COLLIGAN, K. (2004). Development of grain structure during friction stir welding. *Scripta Materialia*, 51(3), pp. 243-248.

Franchim, A. S., Fernandez, F. F., & Travessa, D. N. (2011). Microstructural aspects and mechanical properties of friction stir welded AA2024-T3 aluminium alloy sheet. *Materials & Design*, 32(10), 4684-4688.

Fratila-Apachitei, L. E., Terryn, H., Skeldon, P., Thompson, G. E., Duszczek, J., & Katgerman, L. (2004). Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochimica acta*, 49(7), 1127-1140.

García-Rubio, M., De Lara, M. P., Ocón, P., Diekhoff, S., Beneke, M., Lavía, A., & García, I. (2009). Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films. *Electrochimica Acta*, 54(21), 4789-4800.

Garcia-Vergara, S. J., El Khazmi, K., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2006). Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina. *Corrosion Science*, 48(10), 2937-2946.

GIBSON, B. T., LAMMLEIN, D. H., PRATER, T. J., LONGHURST, W. R., COX, C. D., BALLUN, M. C., & STRAUSS, A. M. (2014). Friction stir welding: process, automation, and control. *Journal of Manufacturing Processes*, 16(1), 56-73.



González, J. A., Lopez, V., Bautista, A., Otero, E., & Nóvoa, X. R. (1999). Characterization of porous aluminium oxide films from ac impedance measurements. *Journal of applied Electrochemistry*, 29(2), 229-238.

Guadagnin, H. (2017). *Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings* (Tese doutoral, Universidade de São Paulo).  
GUERRA, M., SCHMIDT, C., MCCLURE, J. C., MURR, L. E., & NUNES, A. C. (2002). Flow patterns during friction stir welding. *Materials characterization*, 49(2), 95-101.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion. Science*, v. 41, n. 3, p. 421-438, 1998.

Habazaki, H., Zhou, X., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1997). Mobility of copper ions in anodic alumina films. *Electrochimica acta*, 42(17), 2627-2635.

Hughes, A. E., Boag, A., Glenn, A. M., McCulloch, D., Muster, T. H., Ryan, C., ... & Thompson, G. E. (2011). Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. *Corrosion Science*, 53(1), 27-39.

Iglesias-Rubianes, L., Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E., Ferguson, J., & Beneke, M. (2007). Cyclic oxidation processes during anodizing of Al-Cu alloys. *Electrochimica acta*, 52(24), 7148-7157.

JATA, K., & SEMIATIN, S. (2000). Continuous dynamic recrystallization during friction stir welding of high strength aluminum alloys. *Scripata Materialia*, 43, pp. 743-749.

JARIYABOON, M., DAVENPORT, A. J., AMBAT, R., CONNOLLY, B. J., WILLIAMS, S. W., & PRICE, D. A. (2006). The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024-T351. *Corrosion Science*, 49 (2), 877-909.

Jilani, O., Njah, N., & Ponthiaux, P. (2014). Corrosion properties of anodized aluminum: Effects of equal channel angular pressing prior to anodization. *Corrosion science*, 89, 163-170.

Kang, J., Feng, Z., Frankel, G. S., Li, J., Zou, G., & Wu, A. (2016). Effect of precipitate evolution on the pitting corrosion of friction stir welded joints of an Al-Cu alloy. *Corrosion*, 72(6), 719-731.

Le Coz, F., Arurault, L., & Datas, L. (2010). Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials characterization*, 61(3), 283-288.

Lee, W., & Park, S. J. (2014). Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews*, 114(15), 7487-7556.

Li, F., Zhang, L., & Metzger, R. M. (1998). On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of materials*, 10(9), 2470-2480

- Liu, J. H., Li, M., Li, S. M., & Huang, M. (2009). Effect of the microstructure of Al 7050-T7451 on anodic oxide formation in sulfuric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16(4), 432-438.
- Milagre, M. X., Donatus, U., Mogili, N. V., Silva, R. M. P., de Viveiros, B. V. G., Pereira, V. F., ... & Costa, I. (2020). Galvanic and asymmetry effects on the local electrochemical behavior of the 2098-T351 alloy welded by friction stir welding. *Journal of Materials Science & Technology*, 45, 162-175.
- MISHRA, R. S., & MA, Z. Y. (2005). Friction stir welding and processing. *Materials science and engineering: R: reports*, 50(1-2), 1-78
- Mouanga, M., Puiggali, M., & Devos, O. (2013). EIS and LEIS investigation of aging low carbon steel with Zn–Ni coating. *Electrochimica Acta*, 106, 82-90.
- Moutarlier, V., Gigandet, M. P., Normand, B., & Pagetti, J. (2005). EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science*, 47(4), 937-951.
- NANDAN, R., DEBROY, T., & BHADESHIA, H. K. D. H. (2008). Recent advances in friction-stir welding–process, weldment structure and properties. *Progress in materials science*, 53(6), 980-1023.
- Norek, M., & Szamyjer, Ł. (2019). Anodic alumina growth on Al substrates after multi-variant mechanical and heat treatment. *Surface and Coatings Technology*, 357, 802-810.
- Peng, G. S., Chen, K. H., Fang, H. C., Chao, H., & Chen, S. Y. (2010). EIS study on pitting corrosion of 7150 aluminum alloy in sodium chloride and hydrochloric acid solution. *Materials and Corrosion*, 61(9), 783-789.
- PHILLIPS, D. H. (2016). *Welding engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, pp. 102-106.
- Prada, O. M. *Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce* (Master dissertation, Universidade de São Paulo), 2019.
- Prada, O. M., Queiroz, F. M., Terada, M., Donatus, U., Costa, I., Olivier, M. G., & de Melo, H. G. (2019). EIS investigation of a C e-based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. *Surface and Interface Analysis*, 51(12), 1260-1275.
- Queiroz, F. M., Donatus, U., Ramirez, O. M. P., de Sousa Araujo, J. V., de Viveiros, B. V. G., Lamaka, S., ... & de Melo, H. G. (2019). Effect of unequal levels of deformation and fragmentation on the electrochemical response of friction stir welded AA2024-T3 alloy. *Electrochimica Acta*, 313, 271-281.

QUEIROZ, F., MAGNANI, M., COSTA, I., & DE MELO, H. (2008). Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. *Corrosion Science*, 50 (9), pp. 2646–2657.

REIS, F. (2005). *Investigação do Tratamento com Moléculas Auto-Organizáveis para Substituição da Cromatização da Liga AA5052H32 no Preparo da Superfície Prévio a Pintura*, 178 f (Doctoral dissertation, Dissertação (Mestrado. IPEN–Universidade de São Paulo, São Paulo).

RINGER, S. P., & HONO, K. (2000). Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies. *Materials Characterization*, 44, pp. 101–131.

Roslyakov, I. V., Koshkodaev, D. S., Eliseev, A. A., Hermida-Merino, D., Ivanov, V. K., Petukhov, A. V., & Napolskii, K. S. (2017). Growth of porous anodic alumina on low-index surfaces of Al single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(49), 27511–27520.

Saeedikhani, M., Javidi, M., & Vafakhah, S. (2017). Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric–boric–phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(3), 711–721.

Son, I, Nakano, H., Satoshi, O. U. E., Kobayashi, S., Fukushima, H., & Horita, Z. (2009). Effect of equal-channel angular pressing on pitting corrosion resistance of anodized aluminum-copper alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 904–908.

Sutton, M. A., Yang, B., Reynolds, A. P., & Taylor, R. (2002). Microstructural studies of friction stir welds in 2024-T3 aluminum. *Materials science and engineering: A*, 323(1-2), 160–166.

Thompson, G. E., Habazaki, H., Shimizu, K., Sakairi, M., Skeldon, P., Zhou, X., & Wood, G. C. (1999). Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*.

Thompson, G. E., Xu, Y., Skeldon, P., Shimizu, K., Han, S. H., & Wood, G. C. (1987). Anodic oxidation of aluminium. *Philosophical Magazine B*, 55(6), 651–667.

THREADGILL, P. L., LEONARD, A. J., SHERCLIFF, H. R., & WITHERS, P. J. (2009). Friction stir welding of aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 54(2), 49–93.

Usman, B. J., Scenini, F., & Curioni, M. (2020). Corrosion testing of anodized aerospace alloys: comparison between immersion and salt spray testing using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(4), 041505.

Veys-Renaux, D., Chahboun, N., & Rocca, E. (2016). Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties. *Electrochimica Acta*, 211, 1056–1065.

Wang, S. C., & Starink, M. J. (2007). Two types of S phase precipitates in Al–Cu–Mg alloys. *Acta Materialia*, 55(3), 933–941.

Zhang, X., Jiao, Y., Yu, Y., Liu, B., Hashimoto, T., Liu, H., & Dong, Z. (2019). Intergranular corrosion in AA2024-T3 aluminium alloy: The influence of stored energy and prediction. *Corrosion Science*, 155, 1-12.

Zhang, Y., Shao, Y., Meng, G., Zhang, T., Li, P., & Wang, F. (2015). Evaluation of the corrosion protection of defective polyaniline/epoxy coating by localized electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(4), 777-785.

Zhao, X. H., Zuo, Y., Zhao, J. M., Xiong, J. P., & Tang, Y. M. (2006). A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6846-6853.

Zhou, X., Luo, C., Hashimoto, T., Hughes, A. E., & Thompson, G. E. (2012). Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography. *Corrosion Science*, 58, 299-306.