

HUMBERTO RODRIGUES SOARES

**Estudo da corrosão de ligas de alumínio de alta resistência em diferentes
concentrações de cloreto.**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais d
Escola Politécnica da USP

**São Paulo
2018**

HUMBERTO RODRIGUES SOARES

Estudo da corrosão de ligas de alumínio de alta resistência em diferentes concentrações de cloreto.

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes
de Melo

São Paulo

2018

HUMBERTO RODRIGUES SOARES

Estudo da corrosão de ligas de alumínio de alta resistência em diferentes concentrações de cloreto.

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalúrgica.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes
de Melo

**São Paulo
2018**

TF. 2018
solte
H. 2018 K

2835683

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009334

Catálogo-na-publicação

Soares, Humberto

Estudo da corrosão de ligas de alumínio de alta resistência em diferentes concentrações de cloreto. / H. Soares -- São Paulo, 2018.
74 p.

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

1. Corrosão 2. Ligas de alumínio de alta resistência 3. Cloreto
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pais e irmão, que sempre me apoiaram e me deram todo o suporte necessário para que eu pudesse buscar os meus sonhos.

Gostaria de agradecer a atenção, apoio e orientação durante a realização deste trabalho dada pelo professor Dr. Hercílio Gomes de Melo e também à doutora Fernanda Martins Queiroz por toda a colaboração ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também a amizade, paciência e colaboração dos membros do Laboratório de Processos Eletroquímicos – LPE e também aos amigos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

"A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios.
Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente,
antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos."

Charles Chaplin

RESUMO

Ligas de alumínio de alta resistência são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial devido à combinação de propriedades mecânicas com baixa densidade. Suas propriedades mecânicas superiores são devidas à presença de precipitados finamente distribuídos e coerentes com a matriz metálica, formados durante o tratamento de envelhecimento e compostos por elementos de liga como magnésio, cobre e zinco. Entretanto, partículas grosseiras de intermetálicos (IMs) também se formam durante a etapa de solidificação após fusão. Tais partículas apresentam composições diferentes e, portanto, atividade eletroquímica diferente em relação à matriz, tornando as ligas suscetíveis a formas localizadas de corrosão, como a corrosão por pites. Pites podem causar falhas catastróficas em componentes, mostrando-se uma das formas mais destrutivas de corrosão. Muitos aspectos do comportamento corrosivo dessas ligas ainda devem ser investigados. Este trabalho apresenta resultados do estudo sobre o comportamento de corrosão de ligas de alumínio de alta resistência (notadamente as ligas AA2024-T3 e AA7475-T651) em eletrólito com diferentes concentrações de íons cloreto. A investigação se deu pela combinação de técnicas de caracterização (Microscopia Óptica – MO e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X – EDS) com técnicas eletroquímicas convencionais (medida de Potencial de Circuito Aberto – OCP e Curvas de Polarização – PC). O estudo do comportamento local das ligas, relacionando comportamento eletroquímico e microestrutura, permitiu a validação de um arranjo experimental usando uma microcélula com capilar e gota livre. A microcélula foi desenvolvida para executar medidas eletroquímicas em áreas com dimensões milimétricas. Os resultados indicaram que a concentração de íons cloreto influenciou nos valores dos potenciais de corrosão e de quebra do filme passivo e que a microcélula era sensível a mudanças na microestrutura das ligas de alumínio de um ponto a outro da mesma amostra.

Palavras-chaves: ligas de alumínio de alta resistência, corrosão por pites, microcélula, gota livre.

ABSTRACT

High strength aluminum alloys are widely used in the aerospace industry due to the combination of mechanical properties and low density. Their excellent mechanical properties are due to the presence of finely distributed precipitates coherent with the metal matrix, formed during aging and composed by alloying elements such as magnesium, copper and zinc. However, coarse intermetallics (IMs) are also formed during the solidification step after melting. Such particles have a different composition and, therefore, electrochemical activity compared to the matrix, making these alloys susceptible to localized forms of corrosion, such as pitting. Pits may cause catastrophic failures in components, being one of the most destructive forms of corrosion. Many aspects of the corrosion behavior of these alloys have yet to be investigated. This work presents results of the study carried out on the corrosion behavior of high strength aluminum alloys (notably AA2024-T3 and AA7475-T651) using different concentrations of chloride in the electrolyte. The investigation was undertaken by combining characterization techniques (Optical Microscopy – OM and Scanning Electron Microscopy – SEM associated with X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) with conventional electrochemical techniques (Open Circuit Potential – OCP measurements as well as Polarization Curves – PC). Study of the local behavior of the alloys, providing a direct link between electrochemical behavior and microstructure, enabled the validation of an experimental arrangement using a microcell with capillary and free droplet. The microcell was developed to perform standard electrochemical measurements on areas with the size of millimeter range. Results indicated that concentration of chloride influenced the corrosion as well as the breakdown potentials and that the microcell was sensitive to changes in the microstructure of the aluminum alloys from one point to another on the same sample.

Keywords: high strength aluminum alloys, pitting corrosion, microcell, free droplet.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula Hall-Héroult.	5
Figura 2 - Fina camada de óxido na superfície passivada do alumínio.....	9
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema alumínio-água.	10
Figura 4 - Diagrama de Pourbaix redesenhado, mostrando as regiões de corrosão, passivação e imunidade.....	10
Figura 5 - Possível mecanismo de formação de pites.....	13
Figura 6 - Desenho esquemático da soldagem FSW.....	17
Figura 7 - Zonas microestruturais em uma solda FSW da liga 2024. A: metal base, não afetado pelo processo; B: HAZ, termicamente afetada, mas sem deformação plástica visível; C: TMAZ, afetada pelo calor e deformada plasticamente. A zona elíptica no centro da figura corresponde ao <i>nugget</i>	18
Figura 8 - Fluxograma com sequência de técnicas utilizadas neste trabalho. .	21
Figura 9 - Desenho esquemático da amostra da liga 7475, apresentando grade de endentações (pequenos pontos escuros) e região afetada pela gota (elipse hachurada).	23
Figura 10 - Ponta da microcélula com capilar e gota livre.....	25
Figura 11 - Desenho esquemático do arranjo da microcélula com três eletrodos.	26
Figura 12 – Microcélula com capilar e gota livre, indicando: (a) posição do ER, CE e ET; (b) ET e CE.....	26
Figura 13 - Célula eletroquímica, com amostra confinada em seu interior e anel de vedação (<i>o-ring</i>). Área de exposição ao eletrólito de 0,035 cm ² . As setas indicando: (a) posição do ER e CE; (b) ET.....	27
Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies polidas das ligas: (a) 7475; (b) 2024 . As setas indicam regiões onde houve arranchamento de partículas.....	29
Figura 15 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 7475 (a); espectro EDS da região (b).....	30
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do IM em destaque.....	31
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV de um intermetálico da liga 7475 (a); espectros EDS da região mais clara (b) e mais escura da partícula (c).	32
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do aglomerado de IMs em destaque.	33
Figura 19 - Micrografia obtida por MEV de um aglomerado de IMs (a); espectros EDS de diferentes regiões do aglomerado (b) , (c), (d) e (e).....	34
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do intermetálico em destaque.	34

Figura 21 - Micrografia obtida por MEV de um IM (a); espectros EDS de diferentes regiões (b) e (c).	35
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do IM em destaque.....	35
Figura 23 - Micrografia obtida por MEV de um IM (a); espectro EDS (b).	36
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 2024 (a); espectro EDS da região (b).....	36
Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 2024; (b) imagem magnificada dos IMs em destaque, o círculo indica partícula de fase S, o quadrado aponta partícula mais grosseira e quebradiça.....	38
Figura 26 - Micrografia obtida por MEV de IMs com morfologias e tamanhos variados – o círculo cheio indica uma partícula maior e quebradiça enquanto que o círculo pontilhado indica partícula menor e de aspecto liso (a). Espectros EDS dos IMs (b) e (c).	39
Figura 27 - Micrografia obtida por MEV de IM mais grosseiro e de aspecto heterogêneo (a). Espectros EDS das diferentes regiões (b) e (c).	39
Figura 28 - Variação de OCP em função do tempo para a liga 7475. Eletrólito: NaCl 10 mM. Em (a) o tempo de imersão é de 2h, em (b) o tempo de imersão é de 10 min.....	40
Figura 29 - Curva de polarização anódica para amostra da liga 7475, após imersão de 2h. Eletrólito de NaCl 10 mM. Velocidade de varredura: 1,0 mV/s.	41
Figura 30 - Impressão deixada pela gota sobre a superfície polida de amostra da liga 7475.....	42
Figura 31 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	44
Figura 32 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	45
Figura 33 – Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	46
Figura 34 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	47
Figura 35 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475. Eletrólito: NaCl 100 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	48
Figura 36 - Curvas de polarização anódica representativas de amostras ensaiadas em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de NaCl e que não apresentaram E_{pit} bem definido. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.....	49
Figura 37 - Curvas de polarização anódica representativas de amostras ensaiadas em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de NaCl e que apresentaram E_{pit} bem definido. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.....	50
Figura 38 - Curvas de polarização anódica obtidas em uma única amostra da liga 7475 marcada com pontos endentados. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.....	51

Figura 39 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da zona misturada da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	52
Figura 40 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes do metal base da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	52
Figura 41 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da TMAZ-A da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	53
Figura 42 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da TMAZ-R da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	53
Figura 43 - Curvas de polarização anódica para 4 regiões distintas da solda FSW: SZ, BM, TMAZ-A e TMAZ-R. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.	54
Figura 44 – Micrografias obtidas por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Aumento: 50X.	55
Figura 45 - Micrografias obtidas por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Aumento: 50X.	57
Figura 46 - Micrografias obtida por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Aumento: 50X.	58
Figura 47 - Micrografias obtida por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Aumento: 50X.	60
Figura 48 - Micrografias obtidas por MO da liga 7475 após realização de ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 100 mM. Aumento: 50X.	61
Figura 49 – Micrografias obtidas por MO: em (a) tem-se a região pré-ensaio, em (b) a mesma região após o ensaio em eletrólito de NaCl 10 mM. O círculo em (a) indica a posição da gota. As setas em (b) indicam pites formados. Liga: 7475. Aumento: 50X.	61
Figura 50 – Micrografias obtidas por MO: pontos pré-ensaio de polarização anódica para ensaios (a) até (f). Os círculos indicam os locais em que se indica a presença de partículas mais grosseiras de intermetálicos. Liga: 7475. Aumento: 100X.	62
Figura 51 – Micrografias obtidas por MO em dois pontos pré-ensaio de polarização anódica: (a) e (b). Em (c) e (d) tem-se as curvas de polarização de (a) e (b), respectivamente. Círculos indicam IMs maiores. Eletrólito: NaCl 10 mM Liga: 7475. Aumento: 100X.	63
Figura 58 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de Varredura: 1,0 mV/s.	

- Círculo grande pontilhado indica a área da gota, as setas indicam os pites formados, os círculos pequenos indicam IMs..... 64
- Figura 59 - Micrografia obtida por MEV de área da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica em solução de 10 mM (a). Espectros EDS das partículas em destaque (c) e (d). Setas indicam ataque intergranular, círculos cheios indicam pites, círculo pontilhados indicam IMs. 65
- Figura 60 - Micrografia obtida por MEV de área da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica em solução de 10 mM (a). Espectro EDS (b). Seta aponta trincheira em volta do IM. 65
- Figura 61 - Micrografia obtida por MEV do BM da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. Círculo pontilhado inicia área da gota. Setas indicam ataque corrosivo por pites, os círculos pequenos indicam IMs. 66
- Figura 62 - Micrografia obtida por MEV da SZ da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. O círculo pontilhado em (a) indica a região aproximada da gota. Em (b) tem-se a magnificação da região no interior do quadrado de (a). 67
- Figura 63 - Micrografia obtida por MEV da TMAZ da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. O círculo pontilhado em (a) indica a região aproximada da gota. Em (b), as setas apontam IMs. ... 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do alumínio e sua importância relativa em diferentes aplicações.	4
Tabela 2 - Composição nominal (% em massa) da liga de alumínio 2024.	22
Tabela 3 - Composição nominal (% em massa) da liga de alumínio 7475.	22
Tabela 4 - Microanálises por EDS para três diferentes regiões de uma amostra da liga 7475, indicando percentual em massa de cada elemento detectado. ..	30
Tabela 5 - Microanálises por EDS para três diferentes regiões de uma amostra da liga 2024, indicando percentual em massa de cada elemento detectado. ..	37
Tabela 6 - Potenciais de pite (E_{pit}) e Potenciais de Circuito aberto (OCP) para nove ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (i).	44
Tabela 7 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (c).	45
Tabela 8 - Potenciais de pite (E_{pit}) e Potenciais de Circuito aberto (OCP) para nove ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 10 mM: (a) até (i).	47
Tabela 9 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (c).	48
Tabela 10 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 100 mM: (a) até (c).	49
Tabela 11 - Potencial de circuito aberto (OCP) das diferentes regiões da solda FSW da liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM.	53
Tabela 12 - Potenciais de pite (E_{pit}) dos ensaios realizados em cada região da solda FSW da liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM.	54
Tabela 13 - Potenciais máximos ($E_{máx}$) aos quais foram submetidas as amostras em cada ensaio de polarização anódica da Figura 44, (a) até (i). Eletrólito: NaCl 1 mM.	56
Tabela 14 - Comparação de duas regiões das Figuras 44 (g) e 45 (a), as quais apresentaram curvas de polarização anódica com e sem E_{pit} , respectivamente. Eletrólito: 1 mM NaCl.	57
Tabela 15 - Potenciais máximos ($E_{máx}$) aos quais foram submetidas as amostras em cada ensaio de polarização anódica da Figura 46, (a) até (i). Eletrólito: NaCl 10 mM.	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Alumínio.....	3
2.1.1. <i>Propriedades do alumínio.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Produção de alumínio.....</i>	<i>4</i>
2.2. Ligas de alumínio.....	5
2.2.1. <i>Partículas intermetálicas (IMs).....</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>Ligas de alta resistência</i>	<i>6</i>
2.2.2.1. <i>Ligas da série 7xxx</i>	<i>7</i>
2.2.2.1.1. <i>Liga de alumínio AA7475.....</i>	<i>7</i>
2.3. Corrosão do alumínio e suas ligas.....	8
2.3.1. <i>Passivação e corrosão localizada.....</i>	<i>11</i>
2.3.1.1. <i>Passivação.....</i>	<i>12</i>
2.3.1.2. <i>Corrosão por pites.....</i>	<i>12</i>
2.3.2. <i>Eletroquímica da corrosão.....</i>	<i>14</i>
2.3.2.1. <i>Importância do íon cloreto na corrosão localizada do alumínio e suas ligas.....</i>	<i>15</i>
2.4. Solda por fricção e mistura mecânica (FSW)	16
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. <i>Objetivo geral</i>	<i>20</i>
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	<i>20</i>
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Materiais.....	21
4.1.1. <i>Descrição das ligas utilizadas.....</i>	<i>22</i>
4.1.2. <i>Soluções eletrolíticas utilizadas.....</i>	<i>22</i>
4.2. Métodos	22
4.2.1. <i>Preparo da superfície das amostras.....</i>	<i>22</i>
4.2.2. <i>Caracterização microestrutural.....</i>	<i>23</i>

4.2.3. Caracterização eletroquímica	23
4.2.3.1. Células eletroquímicas	24
4.2.3.2. Medidas de potencial de circuito aberto (OCP)	27
4.2.3.3. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Caracterização microestrutural por MEV/EDS	29
5.2. Caracterização eletroquímica	40
5.2.1. Célula eletroquímica com amostra confinada em seu interior e anel de vedação ("o-ring")	40
5.2.2. Microcélula com capilar e gota livre	42
5.2.2.1. Determinação da área da gota livre	42
5.2.2.2. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 1 mM	43
5.2.2.3. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM	46
5.2.2.4. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 100 mM	48
5.2.2.5. Comparação dos resultados obtidos em diferentes soluções eletrolíticas de NaCl	49
5.2.2.6. Caracterização da área superficial da liga 7475	51
5.2.2.7. Caracterização de área superficial da solda FSW para a liga 2024	52
5.3. Microscopia óptica (MO)	55
5.3.1. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 1 mM	55
5.3.2. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM	58
5.3.3. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 100 mM	60
5.3.4. Caracterização de área superficial da liga 7475	61
5.4. Microscopia eletrônica da varredura (MEV/EDS)	63
5.4.1. Caracterização de área superficial da liga 7475	63
5.4.2. Caracterização da superfície da solda FSW da liga 2024	66
6. CONCLUSÃO	69
BIBLIOGRAFIA	70

1. INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são amplamente utilizados em projetos aeronáuticos devido à combinação de boas propriedades mecânicas e baixa densidade. Entretanto, são materiais reativos e propensos à corrosão (AL-RUBAIE; BARROSO; GODEFROID, 2006; BADAWEY; AL-KHARAFI; EL-AZAB, 1999). As propriedades mecânicas das ligas comerciais de alumínio que as tornam adequadas para aplicações na indústria aeroespacial são desenvolvidas pela adição cuidadosa de elementos de liga e por tratamentos térmicos, resultando em microestruturas heterogêneas (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005).

Em ligas comerciais de alumínio, os diversos elementos de liga resultam na presença de diferentes fases metalúrgicas na matriz, incluindo partículas que aumentam a resistência mecânica, dispersóides e partículas grosseiras de intermetálicos (IMs) (IDRAC et al, 2007). Entretanto, esses precipitados e dispersóides também tornam as ligas suscetíveis à corrosão localizada (WANG et al, 2016).

A superfície do alumínio e suas ligas desenvolve um filme isolante no ar atmosférico como resultado de sua tendência natural para oxidação direta na presença do oxigênio. Esse filme de óxido consiste de uma camada interior aderente, compacta e estável, a qual é recoberta por uma camada externa porosa, menos estável e mais suscetível à corrosão (BADAWEY; AL-KHARAFI; EL-AZAB, 1999).

Acredita-se que a formação de pites se inicia com a ruptura ou quebra do filme passivo sobre a superfície metálica. No caso de ligas de alumínio, a corrosão por pites é fortemente influenciada pelas partículas intermetálicas, as quais exibem atividades eletroquímicas diferentes da matriz e, nas suas imediações, o óxido de filme de alumínio é mais instável (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005). Ânions agressivos como o cloreto provocam a quebra do filme passivo e o aumento da velocidade de corrosão (BADAWEY; AL-KHARAFI; EL-AZAB, 1999).

Dentre as ligas de alumínio de alta resistência, destaca-se a AA2024, importante em aplicações aeroespaciais. Porém, devido à sua microestrutura

heterogênea, é suscetível à corrosão localizada em muitos eletrólitos (BLANC et al, 2006). Outro destaque é a liga AA7475, modificada a partir da liga AA7075. A liga AA7475 é usada devido à sua resistência ser similar à da liga AA7075, mas com resistência à fratura superior (AL-RUBAIE; BARROSO; GODEFROID, 2006).

Nos últimos anos, o interesse na corrosão localizada e sua inibição em ligas de alumínio foi retomado intensivamente, devido ao fato de que são extensivamente utilizadas na indústria aeroespacial e ao seu uso crescente na indústria automotiva (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1998).

O destaque deste trabalho é a apresentação detalhada da caracterização microestrutural, realizada utilizando Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS), das ligas de alumínio de alta resistência AA7475-T761 e AA2024-T3 (soldadas por FSW) e a associação dos resultados às técnicas eletroquímicas convencionais como medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Curvas de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PC), as quais se mostraram bastante úteis, com respostas representativas das observações microestruturais.

Além do uso de técnicas de microscopia e eletroquímicas, a viabilidade da utilização de uma microcélula com capilar e gota livre para estudo do comportamento de corrosão das ligas de alumínio de alta resistência foi avaliada, indicando as vantagens e desvantagens dessa aplicação. Um aparato experimental foi montado e validado, possibilitando seu uso futuro para estudo de ligas de alumínio e outros materiais. Segundo LOHRENGEL (2004) microcélulas baseadas em capilares podem ser uma ferramenta universal para investigações eletroquímicas locais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Alumínio

Alumínio (Al), segundo elemento metálico mais abundante na Terra, tornou-se economicamente viável em aplicações de engenharia no final do século XIX (ASM Metals Handbook, 1990). É o metal não ferroso de mais amplo uso (MAHADEVAN; RAMACHANDRAN, 1996).

Este metal não existe na natureza em seu estado fundamental, estando sempre combinado em compostos químicos. O primeiro processo comercial para sua obtenção foi inventado por Henri Sainte-Claire Deville em 1854. No entanto, era um processo com custos relativamente elevados (LUMLEY, 2011).

A produção econômica foi viabilizada pelo desenvolvimento de dois processos. O primeiro foi a redução eletrolítica de alumina (Al_2O_3) dissolvida em criolita fundida desenvolvido por Charles Hall e Paul Héroult, em 1886. Assim, um estágio essencial no processo de obtenção do metal é a extração de Al_2O_3 , a partir do minério bauxita. O segundo processo foi desenvolvido em 1888, por Karl Joseph Bayer, o qual se mostrou eficiente para a produção de Al_2O_3 , (ASM Metals Handbook, 1990; LUMLEY, 2011).

2.1.1. Propriedades do alumínio

O alumínio é um metal versátil, possibilitando o desenvolvimento de ampla faixa de propriedades físicas e mecânicas – desde o metal refinado de alta pureza até as ligas mais complexas. Possui uma massa específica de $2,7 \text{ g/cm}^3$, aproximadamente um terço do aço ($7,83 \text{ g/cm}^3$) ou cobre ($8,93 \text{ g/cm}^3$). Pode apresentar excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes, incluindo atmosfera, água (incluindo água do mar), petroquímicos e muitos sistemas químicos (ASM Metals Handbook, 1990).

As propriedades que tornam esse metal e suas ligas o mais econômico e atrativo para uma ampla variedade de usos são: aparência, baixo peso específico, fabricabilidade, propriedades físicas, propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ASM Metals Handbook, 1990).

É altamente valorizado na reciclagem já que a fusão de sucata requer apenas 5% da energia total necessária para a extração da mesma quantidade

de metal primário a partir da bauxita. Características das ligas de alumínio e sua importância relativa para diferentes produtos estão mostradas na Tabela 1 (LUMLY, 2011).

Tabela 1 - Características do alumínio e sua importância relativa em diferentes aplicações.

Uso	Densidade	Condutividade	Resistência à Corrosão	Decoração
Transporte	↑↑↑	↑↑	↑↑↑	↑↑↑
Maquinário	↑↑↑	↑↑	↑↑	↑
Construção	↑↑	--	↑	↑↑↑
Utilidades Domésticas	↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑
Químicos e Alimentos	↑↑	↑↑	↑↑↑	↑
Embalagem	↑	↑	↑	↑↑↑
Setor Elétrico	↑	↑↑↑	↑↑↑	--

Fonte: (LUMLY, 2011)

Algumas ligas de alumínio excedem o aço estrutural em resistência. Entretanto, o metal puro e algumas de suas ligas são reconhecidos pela resistência e dureza extremamente baixas (ASM Metals Handbook, 1990).

2.1.2. Produção de alumínio

Como regra geral, quatro toneladas de bauxita seca são necessárias para produção de duas toneladas de alumina, da qual se extrai 1 tonelada de alumínio (LUMLY, 2011). A produção industrial é baseada, desde o final do século XIX, no processo de eletrólise (TOUZANI; RAPPAZ, 2014).

O processo Hall-Héroult é o mais importante para a produção de alumínio (MAHADEVAN; RAMACHANDRAN, 1996). Resumidamente, pode ser descrito como: dissolução de alumina em um banho essencialmente composto por criolita fundida; a mistura resultante sofre eletrólise e alumínio líquido é depositado na base do sistema enquanto o oxigênio liberado na reação combina-se com carbono, no anodo, para formar dióxido de carbono, conforme a Figura 1 (TOUZANI; RAPPAZ, 2014).

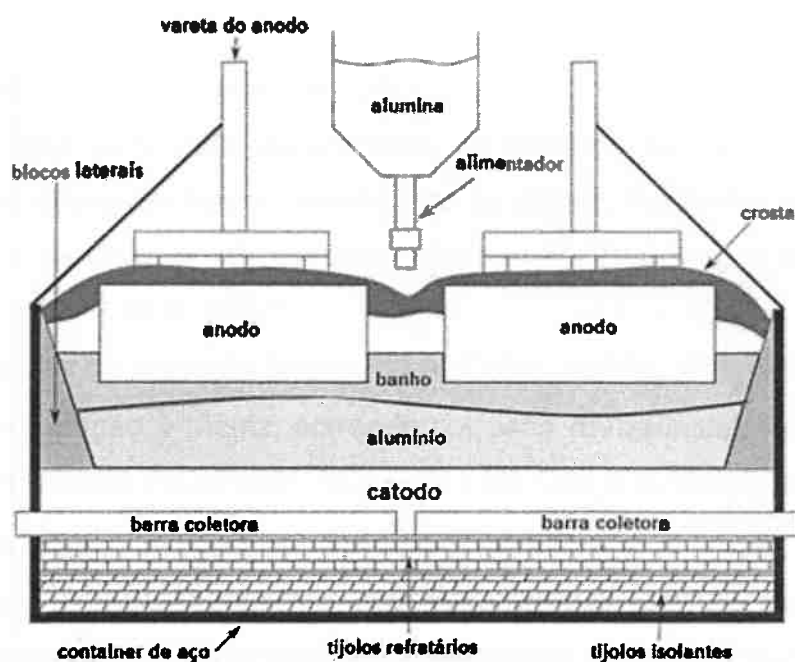


Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula Hall-Héroult.

Adaptado de: TOUZANI; RAPPAZ (2014).

O processo Bayer para a produção de alumina envolve sua dissolução preferencial (digestão) a partir da bauxita e a precipitação do hidrato sob condições exatamente reversas àquelas da digestão (MAHADEVAN; RAMACHANDRAN, 1996).

As principais impurezas do metal fundido são ferro e silício, mas zinco, gálio, titânio e vanádio estão presentes como contaminantes secundários. Internacionalmente, a pureza mínima do alumínio é o critério primário para definir sua composição e valor (ASM Metals Handbook, 1990).

2.2. Ligas de alumínio

Devido ao seu elevado custo, as primeiras aplicações envolveram a liga Al-Ag, a qual era usada na manufatura de instrumentos em que a leveza era um aspecto vantajoso. Em 1879, uma dúzia de colheres custava U\$ 20,00, o que era um valor equivalente a um mês de salário de um trabalhador da época (LUMLY, 2011).

Faz-se conveniente dividir as ligas de alumínio em duas categorias principais: composições de fundição e as composições de forjamento. Uma posterior diferenciação para cada categoria é baseada no mecanismo primário de desenvolvimento de propriedades (ASM Metals Handbook, 1990).

2.2.1. *Partículas intermetálicas (IMs)*

Nas ligas comerciais de alumínio, os diversos elementos adicionados resultam em diferentes fases metalúrgicas na matriz, incluindo partículas: que aumentam a resistência; dispersóides (finamente dispersas) e intermetálicos grosseiros. (IDRAC et al, 2007).

Partículas de segunda fase como Al_2CuMg , Al_3Mg_2 , Mg_2Si e Mg_2Zn_2 são anódicas em relação à matriz, sofrendo corrosão preferencial. Por outro lado, Al_2Cu (θ), AlFeMnSi , AlCuFeMn , AlCuFeSi e $(\text{Al}, \text{Cu})_x(\text{Fe}, \text{Mn})_y\text{Si}$ são catódicas, causando trincheiras periféricas na matriz (DONATUS et al, 2016).

Os IMs estão presentes na microestrutura das ligas de alta resistência devido, principalmente, à interação entre elementos de liga e impurezas (ferro e silício) presentes no material durante a fundição dos lingotes (ANDREATTA, 2004).

2.2.2. *Ligas de alta resistência*

A necessidade de baixo peso na fuselagem de aeronaves levou ao desenvolvimento de ligas de alumínio de alta resistência para uso como placas, chapas finas e produtos extrudados. As ligas 2024 e 7075 têm sido as mais comuns na indústria aeronáutica. Requisitos de maior dureza são atingidos através da modificação de ligas de alta pureza como é o caso de 2124, 2224, 7175 e 7050. Além disso, a 2219 é usada por sua boa soldabilidade e resistência em altas temperaturas. Se o objetivo é maior dureza, é designada a 2419. O desenvolvimento de ligas alumínio-magnésio-lítio oferece um potencial para alta resistência com menor densidade e maior módulo de Young (ASM Specialty Handbook, 1996).

Por apresentarem resistência específica mais alta, as ligas tratáveis termicamente são usadas em aeronaves. As das séries 2xxx, 6xxx, 7xxx e algumas da série 8xxx estão nessa classe. Elas contêm elementos cuja solubilidade decresce com a temperatura e, em concentrações que excedem sua solubilidade sólida de equilíbrio, em temperatura ambiente ou moderadamente elevada. Um dos elementos de transição (cromo, manganês ou zinco) é adicionado à liga endurecível por envelhecimento para formar partículas

dispersas e controlar a estrutura de grão. Na aviação predominam a série 2xxx, quando tolerância ao dano é o requisito primário e 7xxx, quando a resistência é o requisito primário (STARK; STALEY, 1996).

2.2.2.1. Ligas da série 7xxx

Zinco, em quantidades de 1 a 8% é o principal elemento de liga nesta série e, quando combinado com uma porcentagem menor de magnésio, resulta em ligas tratáveis termicamente de moderada a muito alta resistência. Normalmente outros elementos, como cobre e cromo, também são adicionados em pequenas quantidades. Esta série é usada em estruturas de aeronaves, equipamentos e outras partes sujeitas a altas tensões (ASM Metals Handbook, 1990; ANDREATTA, 2004).

A resistência pode ser aumentada por tratamentos térmicos, resultando em materiais que estão entre as ligas comerciais de alumínio mais resistentes. A maior parte é produzida na forma de chapas finas ou placas, muitas são também produzidas por extrusão. Devido ao seu teor significativo de cobre, a maioria apresenta somente uma resistência moderada à corrosão generalizada e por pites. Quando revenidas, apresentam de boa para excelente resistência à corrosão por exfoliação e corrosão sob tensão. Algumas poucas ligas dessa série apresentam um menor teor de cobre e são usadas para aplicações especiais, relacionadas à resistência à corrosão (ASM Metals Handbook, 1992).

As ligas da série 7xxx exibem elevada resistência mecânica e reduzida resistência à corrosão sob tensão. Frequentemente são utilizadas em revenimento superenvelhecido quando se objetivam melhores combinações de resistência mecânica, à corrosão e à fratura. É uma série suscetível à corrosão localizada por pites, intergranular e por exfoliação. Outros tipos também são possíveis como corrosão por fresta e corrosão sob tensão. (ANDREATTA, 2004; ASM Metals Handbook, 1992).

2.2.2.1.1. Liga de alumínio AA7475

A liga de alumínio AA7475 foi desenvolvida para obter resistência à fratura à temperatura ambiente superior a outras ligas da série 2xxx e 7xxx. Não estão disponíveis informações sobre as propriedades desse material em temperaturas

abaixo de zero, no entanto seria esperado que sua resistência à fratura seja melhorada nas temperaturas subzero, assim como ocorre em temperatura ambiente (ASM Specialty Handbook, 1996).

É indicada para componentes nos quais a tenacidade à fratura é o principal pré-requisito de projeto, como é o caso de cobertura e anteparo de fuselagem, assim como cobertura e longarinas de asas de aeronaves. Recomenda-se a liga AA7475-T7651 para resistência ótima à corrosão por exfoliação, já que combina alta resistência à corrosão sob tensão e corrosão por exfoliação com tenacidade levemente menor que a liga AA7475-T651 (ANDREATTA, 2004).

Na liga 7475 os seguintes tipos de IMs são observados:

- $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
- $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ ou $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$
- Mg_2Si
- Al_6Fe
- $\text{Al}_{12}(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}$
- Al_2CuFe
- $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{25}\text{Zn}_{20}$ $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{25}\text{Zn}_{20}$

Os intermetálicos são insolúveis durante os tratamentos térmicos e subsequente envelhecimento (ANDREATTA, 2004). A caracterização morfológica da corrosão localizada de ligas de alumínio tem sido relacionada com o comportamento e natureza das partículas de segunda fase (DONATUS et al, 2017).

2.3. Corrosão do alumínio e suas ligas

Há três razões principais que justificam o estudo de fenômenos de corrosão: segurança, economia e conservação. A falha prematura de equipamentos em operação pode ter resultados desastrosos. Comumente, metais são instáveis na atmosfera. Exceções são ouro e platina, os quais já se encontram em seu estado metálico na natureza (SCHWEITZER, 2010).

Corrosão pode ser definida como o desgaste superficial que ocorre quando um metal (neste caso, alumínio) é exposto a ambientes reativos. Os compostos químicos que constituem os produtos de tal desgaste são similares

aos compostos minerais metalíferos que são encontrados na crosta terrestre. Em outras palavras, as reações de corrosão fazem com que o metal se reverta aos seus minérios originais (WEST, 1986).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, a saber (WOLYNEC, 2003):

- Corrosão em meio aquoso (90%).
- Oxidação e corrosão a quente (8%).
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- Corrosão por metais líquidos (0,2%)

Desse modo, nota-se que a corrosão em meio aquoso é a mais comum, e isso é esperado, uma vez que a maioria desses fenômenos ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. Atualmente aceita-se que os dois primeiros grupos são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).

O alumínio é um metal muito reativo, mas também pode sofrer passivação. Essa natureza contraditória se explica pelo fato de que reage com oxigênio ou água, formando em sua superfície um óxido coerente que impede o prosseguimento da reação do metal com o ambiente, conforme a Figura 2 (BURLEIGHT, 2003).

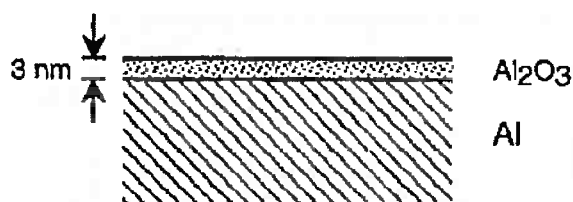


Figura 2 - Fina camada de óxido na superfície passivada do alumínio.

Fonte: BURLEIGHT (2003).

A corrosão de alumínio em meio aquoso requer a presença de água. O equilíbrio do metal em água é ilustrado pelo Diagrama de Pourbaix (Figura 3). Este diagrama, também conhecido como diagrama potencial-pH, mostra as fases de equilíbrio para o sistema alumínio-água em diferentes valores de potencial elétrico e pH (BURLEIGHT, 2003).

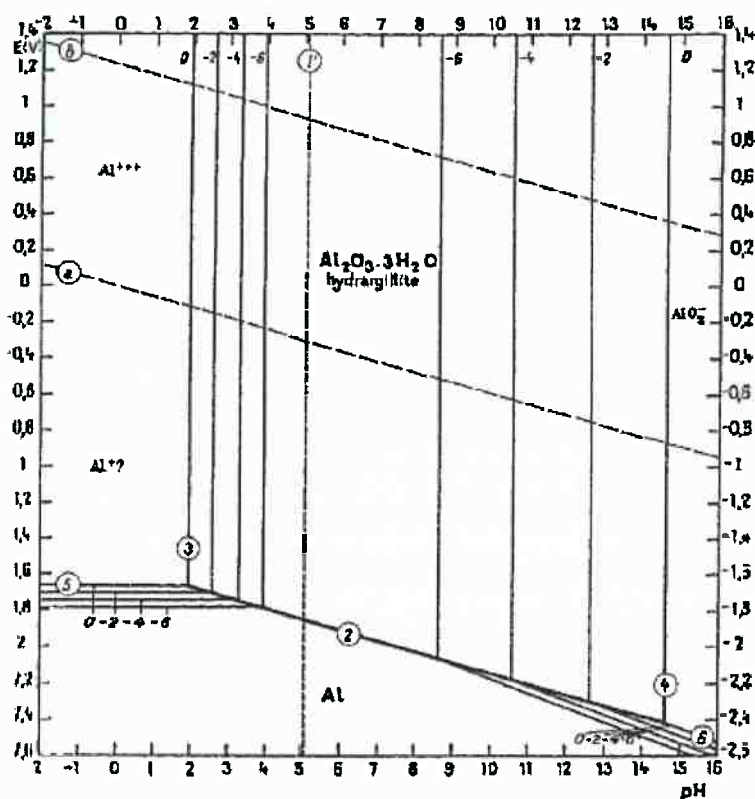


Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema alumínio-água.

Fonte: BURLEIGHT (2003).

Em pH entre 4 e 8, há formação de um hidróxido de alumínio ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), o qual é insolúvel em água, formando uma película passiva na superfície do metal, protegendo-o, conforme demonstrando na Figura 4.

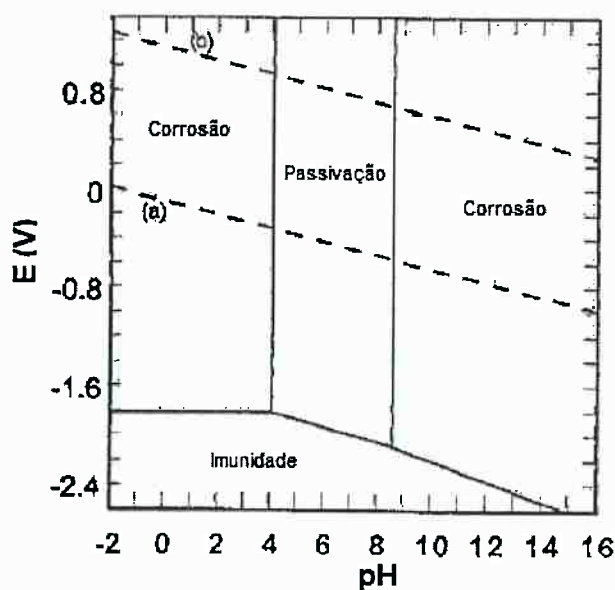


Figura 4 - Diagrama de Poubaix redesenhado, mostrando as regiões de corrosão, passivação e imunidade.

Adaptado de: BURLEIGHT (2003).

O diagrama de Pourbaix ilustra o motivo pelo qual alumínio se passiva em água, assumindo-se que não há presença de íons haletos, como o cloreto. No entanto, ao usá-lo, deve-se tomar cuidado, pois o diagrama mostra o estado de equilíbrio, nada informando sobre a cinética das reações.

2.3.1. Passivação e corrosão localizada

Corrosão localizada é o ataque acelerado de um metal passivo em um ambiente corrosivo em locais discretos onde um, outrora, filme protetor sofreu ruptura (FRANKEL; SRIDHAR, 2008).

Corrosão intergranular e por pites são duas formas comuns de corrosão localizada. Em princípio, ambas são resultado da quebra local do filme passivo formado na superfície do metal, mas o exato mecanismo de quebra não é conhecido (ZHANG; FRANKEL, 2003).

Para que a corrosão por pites ocorra, deve haver, no espaço, uma variação de condições eletroquímicas e/ou metalúrgicas. A ocorrência de locais discretos de ataque demonstra que a passivação deve coexistir com regiões ativas na mesma superfície (KELLY et al, 2003). A formação de pites pode ocorrer por migração de íons agressivos para a camada de óxido porosa, devido a um campo elétrico, via a quebra do filme pela adsorção de ânions e pela formação de íons solúveis complexos. Esses processos ocorrerão mais facilmente em defeitos no filme de óxido ou nos locais em que o filme é mais fino (BRETT; GOMES; MARTINS, 1994).

As ligas de alumínio possuem uma gama de partículas intermetálicas, com composições que dependem das adições e das condições de processamento do material. De modo geral, os IMs são locais de início de corrosão em ligas comerciais, já que falhas no óxido que os sobrepõe e seu acoplamento galvânico com a matriz circundante promovem a corrosão localizada (BOAG et al, 2010).

A corrosão por pites é o resultado direto da quebra do filme de óxido passivo em locais discretos na superfície metálica. Na prática, observa-se que existem áreas discretas de ataque que começam a corroer ativamente enquanto que a maior parte da superfície restante permanece passivada. Essas regiões

de ataque localizado podem apresentar altas taxas de penetração (10 mpy ou mais altas), levando à rápida perfuração de uma placa (KELLY et al, 2003).

2.3.1.1. *Passivação*

A passivação é uma autoproteção de metais e suas ligas contra a corrosão em ambientes aquosos, sendo devida à formação de uma película de óxido passivo. Essa propriedade superficial é essencial para uso e desenvolvimento dos materiais metálicos em numerosas aplicações na indústria (MAURICE; MARCUS, 2012).

A resistência à corrosão que o alumínio e suas ligas apresentam se deve ao fenômeno de passivação (KELLY et al, 2003). Muitos modelos consideram a camada passiva um filme simples e homogêneo de óxido (ou hidróxido), que bloqueia a transferência de cátions da superfície metálica para o eletrólito. No entanto, os resultados de métodos analíticos de superfície indicam que os filmes passivos são estruturas multicamadas (MARCUS; MAURICE; STREHBLOW, 2008).

Embora possa ser definida de numerosas maneiras, de modo geral, duas definições de passivação são aceitas (KELLY et al, 2003):

1. Um metal é passivo se é substancialmente resistente à corrosão em um ambiente no qual há uma grande força motriz termodinâmica para sua oxidação;
2. Um metal é passivo se, aumentando-se seu potencial no sentido de valores mais positivos, a taxa de dissolução diminui, exibindo baixas taxas em altos potenciais.

2.3.1.2. *Corrosão por pites*

Corrosão por pites é uma das mais comuns e perigosas formas de corrosão localizada, já que é difícil detectar e prever (TIAN et al, 2016).

Um pite é uma cavidade que se desenvolve de tal modo que sua abertura é comparável com, ou menor que, sua profundidade. Quando ocorre, pode causar falha catastrófica em um componente que, de outra maneira, seria virtualmente imune a ataque. É, portanto, uma das formas mais destrutivas de corrosão (WEST, 1986).

A formação de pites ocorre predominantemente em metais que estão no estado passivo e demonstram resistência à corrosão generalizada; quando o metal é exposto a eletrólitos contendo uma concentração crítica de íons haleto, como o Cl^- (SOLTIS). Em soluções de cloreto, o filme passivo do alumínio sofre enfraquecimento em potenciais bem menos nobres que o potencial de pite (SZLARSKA, 1999). Também é um evento de difícil previsão, já que os locais suscetíveis dependem do sistema e/ou da natureza do filme passivo (SOLTIS, 2015).

Ha uma distinção entre a nucleação e a propagação de pites, sendo que o primeiro é um evento determinístico. À etapa de nucleação estão associados os pites metaestáveis, sua diferença em relação aos pites estáveis é que neles ocorrem somente as primeiras etapas de desenvolvimento (SZLARSKA, 1999; SOLTIS, 2015). Portanto, o potencial de pite (E_{pit}) não corresponde àquele no qual ocorre a iniciação, e sim no qual pites estáveis podem propagar-se (SOLTIS, 2015). Segundo ANDREATA et al (2016), há uma dispersão nos valores de E_{pit} , a qual reflete a baixa reprodutibilidade da microcélula eletroquímica.

Pode haver formação e posterior repassivação dos pites. Alguns desses pites instáveis atingem um tamanho crítico, no qual não ocorre mais repassivação, de modo que continuam a crescer. Esse crescimento ocorre porque a cavidade torna-se uma célula oclusa pela precipitação de seu próprio produto de corrosão sobre a entrada (Figura 5) (BURLEIGHT, 2003).

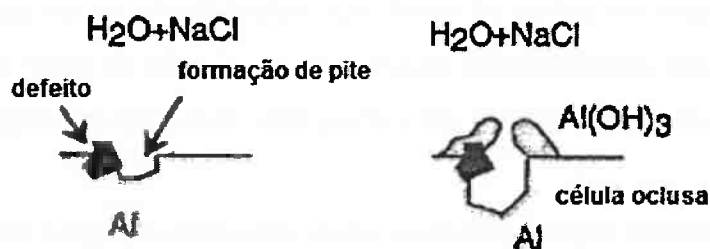


Figura 5 - Possível mecanismo de formação de pites.

Adaptado de: BURLEIGHT (2003).

A natureza ácida do eletrólito no interior da cavidade leva à continuidade do processo de dissolução do metal. Conforme o pite se acidifica, há favorecimento da evolução de hidrogênio e o escape de bolhas desse gás

carrega AlCl_3 , o qual reage com água e se precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$ (BURLEIGHT, 2003).

Há algumas dificuldades no estudo de corrosão por pites em ligas de alumínio devido à quantidade e diversidades de IMs presentes. (TIAN et al, 2016). Estudou-se a conexão entre a microestrutura e os tipos de eventos de corrosão associados aos transientes de corrente, concluindo-se que a formação de pites metaestáveis ocorria em, ou adjacente, a partículas de IM na superfície. (BOAG et al, 2010).

2.3.2. Eletroquímica da corrosão

A corrosão do alumínio é uma reação eletroquímica. Isso significa que depende da transferência de elétrons de um local, o anodo (onde o alumínio é dissolvido) para um outro local, o catodo (onde os elétrons são consumidos). A reação de dissolução anódica do alumínio é mostrada na Equação 1.

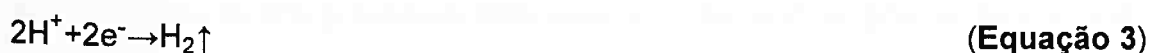


Em ambiente aquoso, existem duas reações catódicas possíveis. Se oxigênio está presente, a reação catódica é a redução de oxigênio, conforme demonstrado na Equação 2. Esta reação catódica causará aumento do pH na superfície:



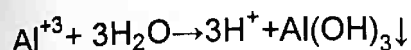
A redução de oxigênio é uma reação relativamente rápida quando ocorre sobre impurezas como precipitados com ferro ou cobre na matriz de alumínio. Por essa razão, ligas de alumínio monofásicas apresentarão maior resistência à corrosão que ligas de alumínio com partículas de intermetálicos (BURLEIGHT, 2003).

Se não há oxigênio presente, outra possível reação catódica em água é a evolução de hidrogênio da Equação 3:



Uma vez dissolvido, o cátion de alumínio pode se difundir para outra região, onde se precipita como um hidróxido gelatinoso, conforme as Equações 4 e 5, podendo provocar edificação local:





(Equação 5)

2.3.2.1. Importância do íon cloreto na corrosão localizada do alumínio e suas ligas

O íon cloreto é um dos mais importantes poluentes naturais com influência nos fenômenos de corrosão, pode ser resultante de fenômenos como os aerossóis marinhos. Desse modo, é comum a corrosão por Cl^- , especialmente em regiões litorâneas, onde há taxas de salinidade relativamente altas (CORVO et al, 2004; ALMEIDA, 1999, PORTELLA et al, 2008).

Íons cloreto são os mais comuns agentes agressivos causadores de corrosão por pite, mesmo em baixas concentrações (BURLEIGHT, 2003; BURNSTEIN et al, 2013). A formação de pites é favorecida em eletrólitos a partir de uma concentração crítica de íons haleto. Dentre os haletos, os íons Cl^- são mais agressivos que o Br^- e o I^- , devido a seu menor diâmetro e consequente facilidade para penetrar nas microfissuras e defeitos do filme passivo (VAN GHEEM, 2012; SOLTIS, 2015). O aumento da concentração de Cl^- no eletrólito tende a aumentar a velocidade de iniciação de pites. Pois, ao penetrarem locais enfraquecidos da camada de filme passivo, os íons cloreto reagem com alumínio (Equação 6); além disso, aumentam a condutividade do meio, auxiliando no processo de dissolução do metal (BURLEIGHT, 2003; HUANG et al, 2016). Pites causados por ataque de cloreto podem levar a outros tipos de corrosão, bem como à degradação estrutural (BOAG et al, 2010).

Em virtude do exposto, muitos estudos dedicaram-se ao estudo do comportamento eletroquímico de ligas de alumínio em soluções de NaCl. Esses estudos revelaram que a exposição desses materiais a íons cloreto resulta em corrosão localizada (VAN GHEEM, 2012).

Em soluções de cloreto, o filme passivo do alumínio sofre enfraquecimento em potenciais inferiores ao potencial de pite. A deterioração das propriedades do filme passivo leva a sua ruptura, gerando pites metaestáveis. Para o crescimento estável de pites é necessária uma concentração mais alta de Cl^- e um pH mais baixo no interior do pite, gerando uma condição suficientemente agressiva para não permitir a repassivação (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

Conforme a Equação 5, quando cátions de alumínio se precipitam, a solução aquosa torna-se ácida com a presença de íons H^+ . Esses cátions positivos atraem ânions como as hidroxilas (OH^-) e cloretos (Cl^-). Desse modo, as regiões anódicas tornam-se ácidas e concentradas em cloretos, ou seja, com presença de ácido clorídrico diluído (BURLEIGHT, 2003).

O filme passivo sobre o alumínio é instável na presença de ácido clorídrico diluído e não se regenera. Assim, onde o filme passivo apresentar defeitos, o alumínio começa a se dissolver. O Al pode se combinar com Cl^- para formar $AlCl_3$, conforme a Equação 6 (BURLEIGHT, 2003).



2.4. Solda por fricção e mistura mecânica (FSW)

A técnica de soldagem por fricção e mistura mecânica (Friction Stir Welding – FSW) é interessante porque seu aporte de calor é menor em comparação com métodos convencionais como TIG ou MIG. (JARIYABOON et al, 2007). Neste tipo de soldagem a temperatura de trabalho é suficientemente alta para que o metal adquira plasticidade sem sofrer fusão, o que tende a reduzir drasticamente os defeitos de soldagem. Como ocorre em estado sólido, pode ser usada para junção das ligas de alumínio de alta resistência (séries 2xxx e 7xxx, por exemplo), as quais apresentam dificuldades ou mesmo impossibilidade de soldagem por métodos convencionais. Desse modo, é uma técnica cada vez mais aplicada na indústria aeroespacial, automotiva e marítima (THREADGILL et al, 2009; PATIL, 2014).

O conceito básico da soldagem FSW é relativamente simples. Uma ferramenta rotacional não consumível com um pino acoplado a um ombro giratório é inserida entre as bordas das duas chapas a serem soldadas, percorrendo a linha de junção, conforme a Figura 6 (MISHRA; MA, 2005).

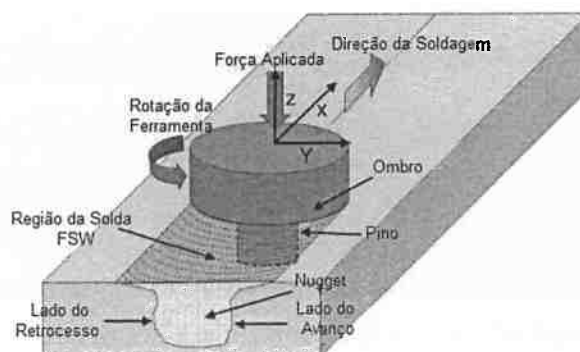


Figura 6 - Desenho esquemático da soldagem FSW.

Adaptado de: MISHRA; MA (2005).

Na solda FSW podem ser identificadas regiões com diferentes características microestruturais: tamanho de grão; densidade de discordâncias; tensões residuais; textura e tamanho e distribuição de precipitados (MISHRA; MA, 2005). Segundo THREADGILL (2007) essas regiões podem ser descritas como:

- Metal base (*base metal* - BM): região não deformada plasticamente e não afetada pelo calor, cuja microestrutura e propriedades mecânicas permanecem inalteradas.
- Zona afetada pelo calor (*heat-affected zone* – HAZ): região afetada somente pelo calor, cuja microestrutura e/ou propriedades mecânicas sofreram alterações. Esta região, entretanto, não sofre deformação plástica.
- Zona termomecanicamente afetada (*thermo-mechanically affected zone* – TMAZ): região afetada pelo calor e que sofreu deformação plástica. No caso de alumínio, essa zona pode não estar completamente recristalizada.
- Zona misturada (*nugget ou stirred zone* – SZ): região com microestrutura completamente recristalizada. Normalmente, essa região é chamada de *nugget*; o termo “zona misturada” é frequentemente usado, embora tecnicamente não seja correto, já que toda a TMAZ é sujeita à ação de mistura.

A Figura 7 apresenta uma micrografia da liga 2024, ilustrando as regiões descritas acima.

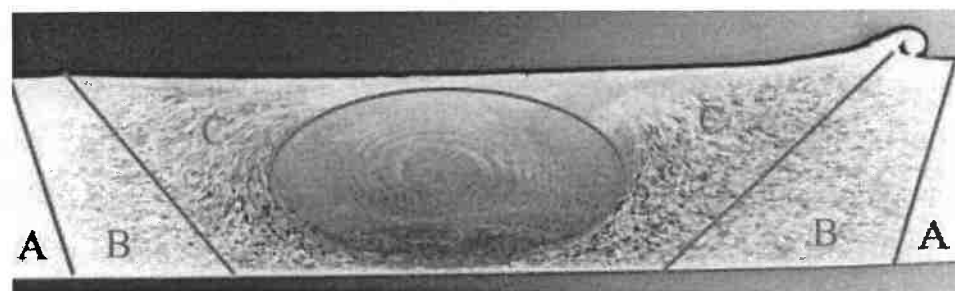


Figura 7 - Zonas microestruturais em uma solda FSW da liga 2024. A: metal base, não afetado pelo processo; B: HAZ, termicamente afetada, mas sem deformação plástica visível; C: TMAZ, afetada pelo calor e deformada plasticamente. A zona elíptica no centro da figura corresponde ao *nugget*.

Fonte: THREADGILL (2007).

É bem estabelecida a ideia de que a microestrutura é um fator importante no comportamento de corrosão das ligas de alumínio. Desse modo, espera-se que cada zona apresente diferentes susceptibilidades a fenômenos corrosivos (MISHRA; MA, 2005; THREADGILL et al, 2009).

Em ligas de alumínio, as zonas mais suscetíveis e as formas de corrosão são imprevisíveis e dependem de fatores como: composição, tratamentos termomecânicos, tipos de precipitados formados, composição e características da região deformada. Além disso, o projeto da ferramenta e os parâmetros de processo de soldagem também afetam o comportamento corrosivo (DONATUS, 2017). Por exemplo, JARIYABOON et al (2007) concluíram que, para os parâmetros usados em seu estudo, a velocidade de rotação era o principal fator na determinação da zona mais suscetível à corrosão da solda FSW da liga 2024.

PATIL et al (2014) estudaram a solda FSW da liga AA6082-T6 e constataram a influência de parâmetros de processo na resistência à corrosão por pites, concluindo que o metal base era a região mais suscetível. CHEN et al (2015) ilustraram, via ensaios de polarização, que a HAZ era a zona que apresentava melhor resistência à corrosão da solda FSW da liga AA6061. PROTON et al (2011) estudaram a solda FSW da liga AA2050 em solução de NaCl 1M antes e após tratamento térmico pós-soldagem, analisando a suscetibilidade à corrosão. Sem pós-tratamento térmico, a HAZ foi a zona mais extensivamente corroída, sofrendo ataque intergranular. Após o tratamento T8, não foi observada corrosão intergranular e o comportamento corrosivo global da junta soldada melhorou significativamente.

Por outro lado, DE ASSIS (2017) estudou o comportamento de corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW e concluiu que a região da solda apresentou resistência à corrosão inferior ao BM. JARIYABOON et al (2007) concluíram que solda FSW da liga AA2024-T351 é suscetível à corrosão tanto no nugget quanto na HAZ, o ataque é intergranular e resulta de sensitização dos contornos de grão. Já ZHANG et al (2017) concluíram que na solda FSW da liga 2A97 Al-Cu-Li a região mais suscetível à corrosão era a TMAZ.

Portanto, trabalhos dedicados ao estudo de ligas de alumínio soldadas por FSW apresentam resultados conflitantes quanto à resistência à corrosão das diferentes regiões do material soldado. Alguns autores concluíram que a região da solda apresenta comportamento mais nobre que o metal base. No entanto, a grande maioria dos estudos apresentados têm concluído que a região da solda é mais suscetível à corrosão em comparação ao metal base. Além disso, pesquisas têm demonstrado que regiões menos resistentes podem existir em razão da qualidade da liga ou dos parâmetros de soldagem (ABREU, 2016; DE ASSIS, 2017).

Para soldas da liga 2024, indica-se que o potencial de pite varia com o aumento do aporte de calor. Para pequenos aportes, a TMAZ é mais afetada; para aportes maiores de calor, a HAZ torna-se significativamente mais afetada que o MB ou SZ. Além disso, ligas de alumínio contendo cobre (como é caso da 2024) podem sofrer corrosão intergranular, devido à precipitação nos contornos de grão de intermetálicos ricos nesse elemento. Assim, ataque intergranular é observado na SZ, TMAZ ou HAZ, dependendo do aporte de calor durante a soldagem (Threadgill et al, 2009).

A corrosão de ligas de alumínio soldadas por FSW é normalmente investigada usando métodos como testes de imersão, técnicas de polarização, exposição a gel de ágar-ágar e método da gota livre (PAGLIA; BUCHHEIT, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar os processos de corrosão de ligas de alumínio de alta resistência em eletrólitos com diferentes concentrações de íons cloreto, por meio de técnicas eletroquímicas associadas a técnicas de microscopia.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a microestrutura da liga AA7475-T651 por MEV/EDS, visando correlacionar as observações com o comportamento de corrosão do material.
- Avaliar o comportamento eletroquímico das ligas AA7475-T651 e AA2024-T3 em soluções com diferentes concentrações de cloreto de sódio.
- Validar um aparato experimental composto por uma microcélula com capilar e gota livre para o estudo da corrosão de ligas de alumínio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios realizados consistiram em caracterização microestrutural e caracterização eletroquímica. A figura 8 apresenta fluxograma com a sequência de técnicas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

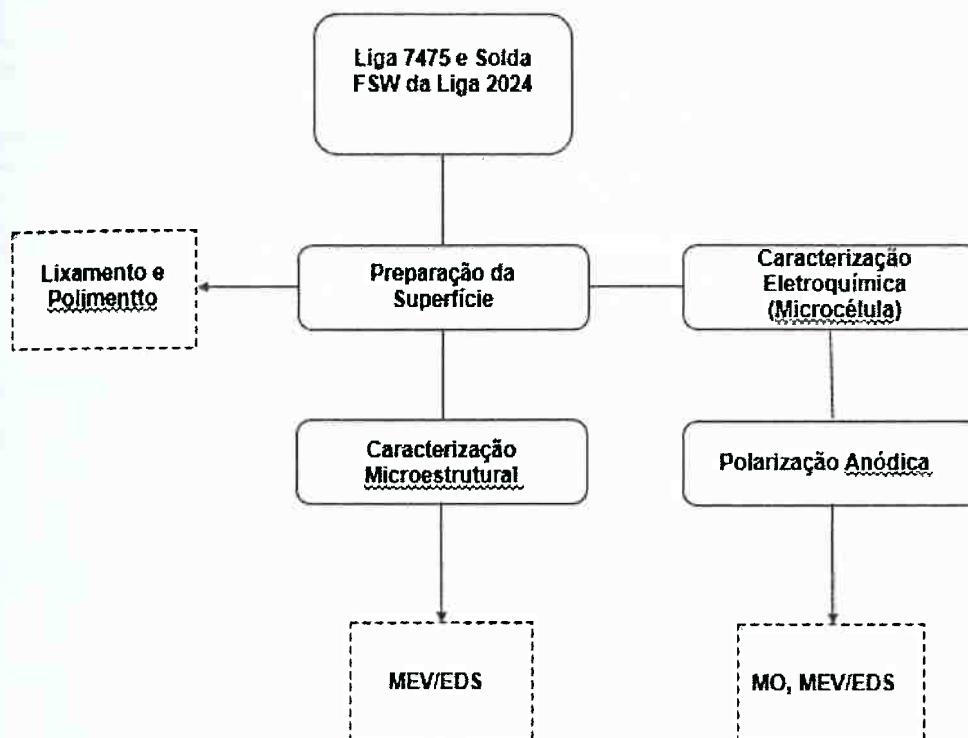


Figura 8 - Fluxograma com sequência de técnicas utilizadas neste trabalho.

4.1. Materiais

Os metais analisados consistiram de ligas de alumínio de alta resistência: liga AA2024-T3 (solda FSW) e liga AA7475-T651 (doravante denominadas apenas ligas 2024 e 7475, respectivamente, no corpo do texto principal), produzidas pela ALCOA e fornecidas pela Embraer na forma de chapas de 2mm de espessura. Sendo que, segundo BUGARIN (2017):

- **T3**: solubilizado, encruado e envelhecido naturalmente para uma condição de propriedades mecânicas estáveis; e
- **T651**: solubilizado e depois envelhecido artificialmente com deformação permanente entre 1,5% a 3%.

Amostras do mesmo lote foram utilizadas durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

4.1.1. Descrição das ligas utilizadas

As Tabelas 2 e 3 contêm, respectivamente, a composição química nominal das ligas 2024 e 7475 objetos deste estudo.

Tabela 2 - Composição nominal (% em massa) da liga de alumínio 2024.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros	Outros
(máx.)	(máx.)				(máx.)	(máx.)	(máx.)	cada (máx.)	total (máx.)
0,5	0,5	3,8 - 4,9	0,9	1,2 - 1,8	0,1	0,25	0,15	0,05	0,15

Fonte: Metals Handbook (1992).

Tabela 3 - Composição nominal (% em massa) da liga de alumínio 7475.

Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Zr	Zn	Ti	Outros	Outros
		(máx.)	(máx.)	(máx.)	(máx.)			(máx.)	cada (máx.)	total (máx.)
1,2 - 1,9	1,9 - 2,6	0,06	0,10	0,12	0,18-0,25	0,08 - 0,15	5,2 - 6,2	0,06	0,05	0,15

Fonte: Metals Handbook (1992).

4.1.2. Soluções eletrolíticas utilizadas

As ligas foram avaliadas em soluções com diferentes concentrações de cloreto de sódio (*NaCl*). Os eletrólitos foram preparados com reagentes de grau analítico de pureza e água destilada. As concentrações utilizadas foram: 1, 10 e 100 mM de *NaCl*.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo da superfície das amostras

A superfície de amostras de 1cm x 1cm sofreu lixamento com lixas de carboneto de silício (*SiC*) na seguinte ordem: 400, 600, 1200 e P4000. Ao lixamento seguiu-se o polimento com soluções de diamante de 3 e 1 μm , utilizando água (ou etanol) como líquido refrigerante.

Após polimento final, as amostras eram lavadas com água destilada, etanol e secadas com jato de ar.

Para a caracterização da área superficial da liga 7475 por meio da microcélula com capilar e gota livre, uma grade de endentações foi feita sobre a

superfície da amostra de 1 cm^2 , usando uma ponta metálica pontiaguda. O espaçamento entre as endentações era de, aproximadamente, 2 mm (Figura 9).

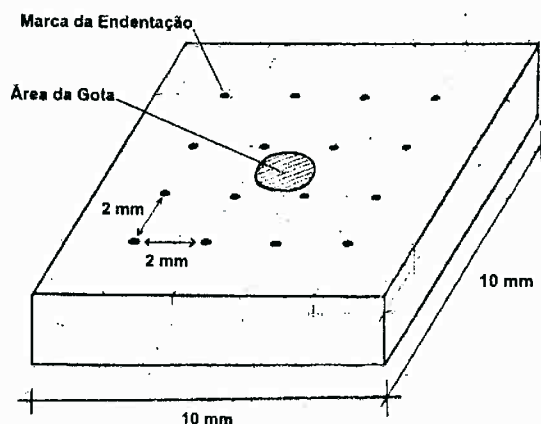


Figura 9 - Desenho esquemático da amostra da liga 7475, apresentando grade de endentações (pequenos pontos escuros) e região afetada pela gota (elipse hachurada).

O objetivo da grade de endentações era marcar a amostra, de modo a possibilitar análise por MO da região da gota antes e após os ensaios de polarização anódica.

4.2.2. Caracterização microestrutural

Foram realizadas observações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas operando-se o MEV no modo BSE (elétrons retro-espalhados) e percorrendo-se a superfície polida das amostras a fim de identificar fases distintas da matriz.

Objetivou-se caracterizar a morfologia, composição e distribuição dos precipitados presentes nas ligas. Além das imagens, foi possível analisar a composição química da matriz e dos precipitados utilizando-se a análise semiquantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

As observações por MEV também serviram para o monitoramento da corrosão após a realização dos ensaios eletroquímicos.

4.2.3. Caracterização eletroquímica

Para os ensaios eletroquímicos utilizaram-se duas células eletroquímicas convencionais, com três eletrodos.

As curvas de polarização anódica foram medidas em relação a um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, partindo do potencial de circuito aberto

(OCP), com velocidade de varredura de 1,0 mV/s, após tempos imersão de 5 ou 10 min. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente de 25 °C, aproximadamente.

Os experimentos foram realizados com soluções eletrolíticas naturalmente aeradas, com diferentes concentrações de NaCl. As varreduras anódicas foram realizadas em superfície recentemente preparada (superfície “fresca”). Ao menos três experimentos válidos foram executados para cada teste eletroquímico, de modo a assegurar reprodutibilidade.

4.2.3.1. Células eletroquímicas

Objetivando-se a validação do sistema da microcélula, foi primeiramente investigado o comportamento eletroquímico da liga 7475, pelo fato dessa apresentar-se com um material mais “limpo” que a liga 2024. A originalidade da montagem adotada se deve ao uso da microcélula com capilar e gota livre, cujo aparato foi concebido pelo Dr. José Wilmar Calderon Hernández (Laboratório de Processos Eletroquímicos – LPE).

A microcélula eletroquímica com capilar e gota livre era composta por material polimérico, cuja ponta possuía o diâmetro de 1,3 mm. O contra-eletródo utilizado era composto por platina. O eletródo de referência utilizado foi de prata/cloreto de prata (solução saturada de KCl). Segundo WOLYNEC (2003), o eletródo de prata-cloreto de prata constitui-se numa boa opção quando se deseja um eletródo de dimensões pequenas, uma vez que pode ter a forma de um fio bem fino. A Figura 10 apresenta ilustração esquemática da ponta da microcélula em questão.

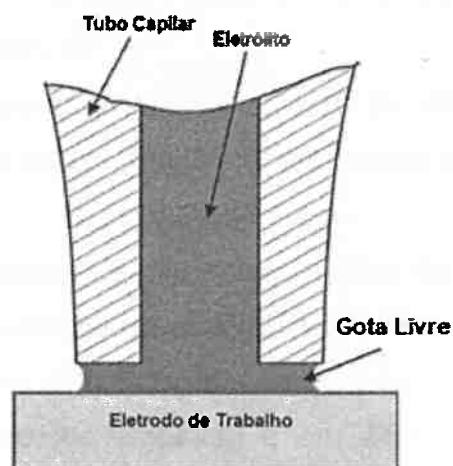


Figura 10 - Ponta da microcélula com capilar e gota livre.

Adaptado de: ANDREATTA; FEDRIZZI (2016).

Segundo ANDREATTA; FEDRIZZI (2016), as técnicas eletroquímicas locais podem ser divididas em dois grupos principais: técnicas de varredura baseadas em microeletrodo de referência e técnicas de áreas pequenas. Dentre essas últimas, a microcélula eletroquímica é interessante porque permite realizar medidas eletroquímicas padrão em pequenas áreas. Dentre as vantagens do uso desse aparato têm-se:

- Tensão mecânica sobre a superfície da amostra é relativamente pequena.
- São necessárias quantidades relativamente pequenas de eletrólito.
- Diversos ensaios podem ser feitos sobre a mesma amostra.

Dentre as desvantagens, têm-se:

- Vazamento ou bloqueio da ponta do capilar.
- Possibilidade de mudança de composição do eletrólito estático, pela presença de bolhas ou produtos de corrosão.
- Susceptibilidade da gota ao meio ambiente: umidade e temperatura.

Os ensaios devem ser realizados em períodos de tempo suficientemente curtos, de modo a minimizar a mudança de composição do eletrólito. Assim, os tempos de duração dos experimentos foram, em média, 10 minutos.

No arranjo experimental (Figuras 11 e 12), o eletrólito em contato com a superfície da amostra (formando o eletrodo de trabalho – ET) é conectado através do capilar ao eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). O eletrólito era fornecido à célula por meio de uma seringa, proporcionando sua renovação após cada ensaio, para a minimizar a sua contaminação.

A validação consistiu de:

- Avaliação da resposta para a liga 7475, em eletrólitos com diferentes concentrações de cloreto, em diferentes pontos da superfície do eletrodo de trabalho (ET).
- Avaliação da resposta de diferentes regiões da liga 2024, soldada por FSW, em solução eletrolítica de NaCl 10 mM.

Para a validação do sistema, realizou-se uma série de ensaios eletroquímicos, em diferentes amostras e em diferentes pontos da mesma

amostra, buscando-se verificar se os resultados eram condizentes com a literatura e também com a microestrutura local.

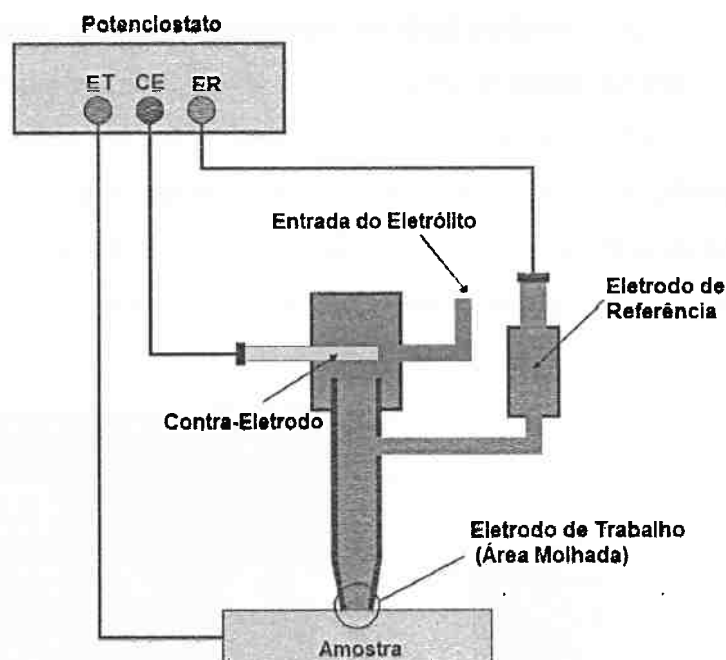


Figura 11 - Desenho esquemático do arranjo da microcélula com três eletrodos.

Adaptado de: ANDREATTA; FEDRIZZI (2016).

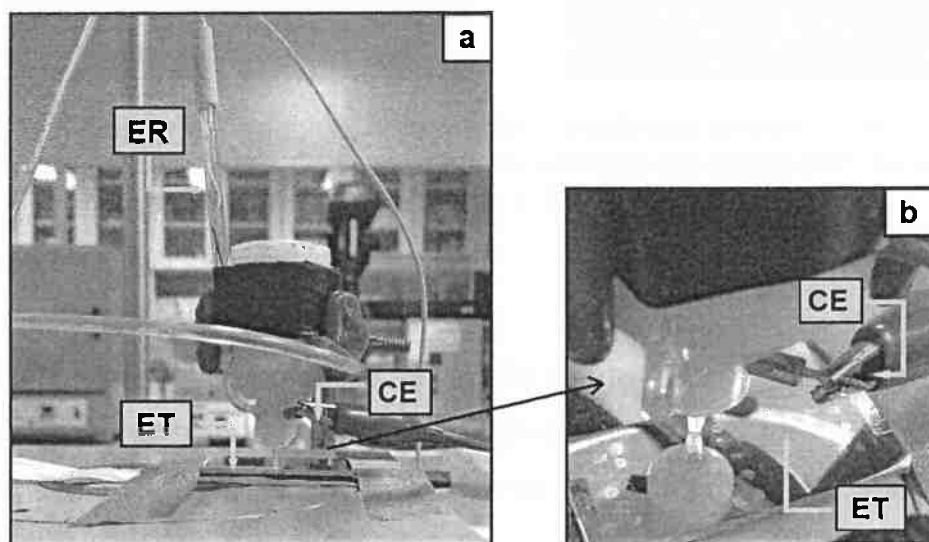


Figura 12 – Microcélula com capilar e gota livre, indicando: (a) posição do ER, CE e ET; (b) ET e CE.

Pelo fato de todos os dados da validação terem sido obtidos como parte experimental deste trabalho, os itens citados estão descritos no capítulo de resultados e discussão.

Para medidas de potencial de circuito aberto utilizou-se uma célula eletroquímica cuja amostra encontrava-se confinada em seu interior. Na sua região central, a célula apresenta uma cavidade em que fica depositada a solução eletrolítica, um anel de vedação (*o-ring*) evitava o vazamento da solução na interface metal/eletrólito. Nesta célula, a área exposta do eletrodo de trabalho (ET) é igual a $0,035 \text{ cm}^2$. O arranjo experimental adotado foi o mesmo utilizado para a microcélula com capilar e gota livre, com a principal diferença de que a célula eletroquímica utilizada apresentava a amostra confinada em seu interior, de modo que interface metal/eletrólito não estava exposta à atmosfera, conforme ilustrado na Figura 13 (a) e (b).

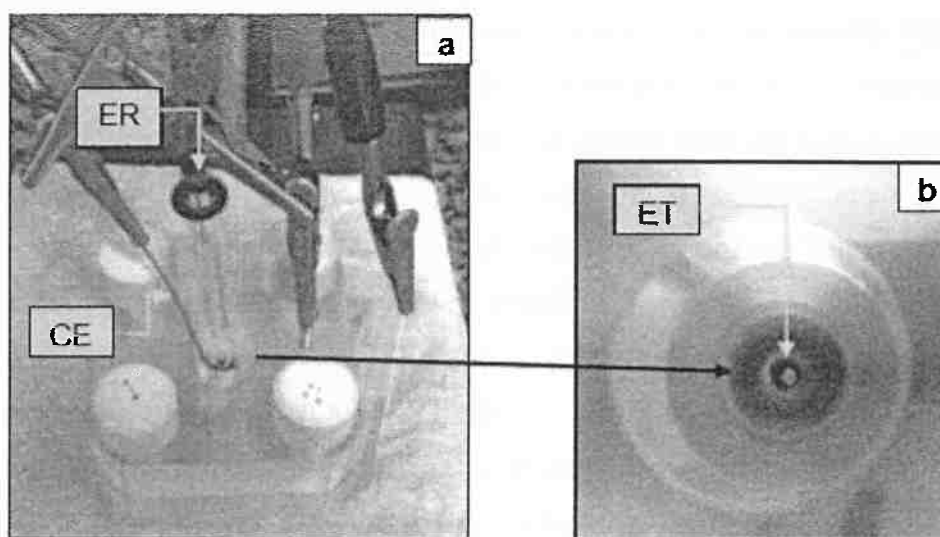


Figura 13 - Célula eletroquímica, com amostra confinada em seu interior e anel de vedação (*o-ring*). Área de exposição ao eletrólito de $0,035 \text{ cm}^2$. As setas indicando: (a) posição do ER e CE; (b) ET.

Fonte: BUGARIN (2017)

4.2.3.2. Medidas de potencial de circuito aberto (OCP)

Antes da realização dos ensaios eletroquímicos, realizaram-se medidas de potencial de circuito aberto (OCP), para se avaliar o tempo de estabilização do sistema.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a sua medida direta com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de Potencial em Circuito Aberto (Open Circuit Potential – OCP) (WOLYNEC, 2003).

4.2.3.3. *Curvas de polarização potenciodinâmica anódica*

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica foram obtidas em diversos ensaios, a partir do OCP, após intervalos de 5 ou 10 minutos de imersão. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. As curvas anódicas foram iniciadas em - 30 mV abaixo do OCP, prosseguindo até um potencial de 1500 mV em relação ao OCP ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$).

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão apresenta interesse tanto prático como teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao ET o potencial desejado com relação ao ER, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial. Pode-se, assim, obter curvas de polarização experimentais (WOLYNEC, 2003).

O equipamento utilizado foi um potenciostato modelo "Parstat 2273", conectado a um microcomputador e controlado por meio do software "PowerSuite". As curvas foram obtidas em área de 0,020 cm² (área da gota livre).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização microestrutural por MEV/EDS

As Figuras 14 (a) e (b) apresentam micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas das ligas 7475 e 2024, respectivamente.

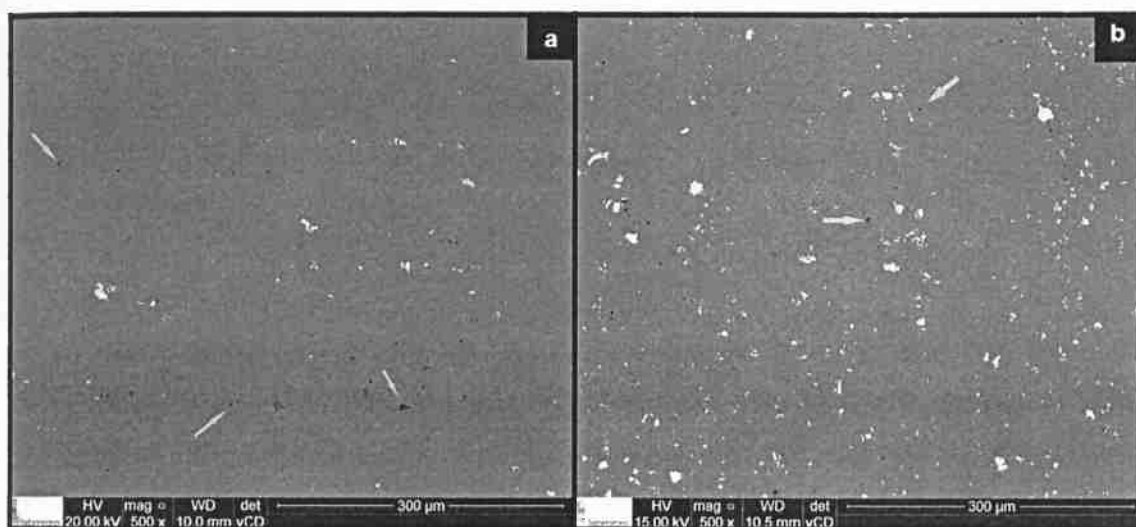


Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies polidas das ligas: (a) 7475; (b) 2024 . As setas indicam regiões onde houve arranchamento de partículas.

Comparando-se as micrografias (a) e (b) da Figura 14, constatou-se que a liga 2024 apresenta microestrutura mais complexa, com maior densidade de partículas intermetálicas em relação à liga 7475.

A microestrutura da liga 7475 apresenta partículas de precipitados distribuídos de maneira não homogênea. Destaca-se, ainda, a presença de pontos escuros, os quais indicam regiões onde houve arranchamento de partículas, possivelmente como consequência da preparação superficial das amostras.

Segundo ANDREATTA (2004), os intermetálicos das ligas da série 7xxx são grosseiros e de forma irregular, seu tamanho varia entre 1 e 20 µm. Os IMs não estão uniformemente distribuídos na microestrutura das ligas. Também é possível que os intermetálicos formem aglomerados de partículas

Na Figuras 15, (a) e (b), têm-se, respectivamente, micrografia obtida por MEV e análise EDS da superfície da liga 7475.

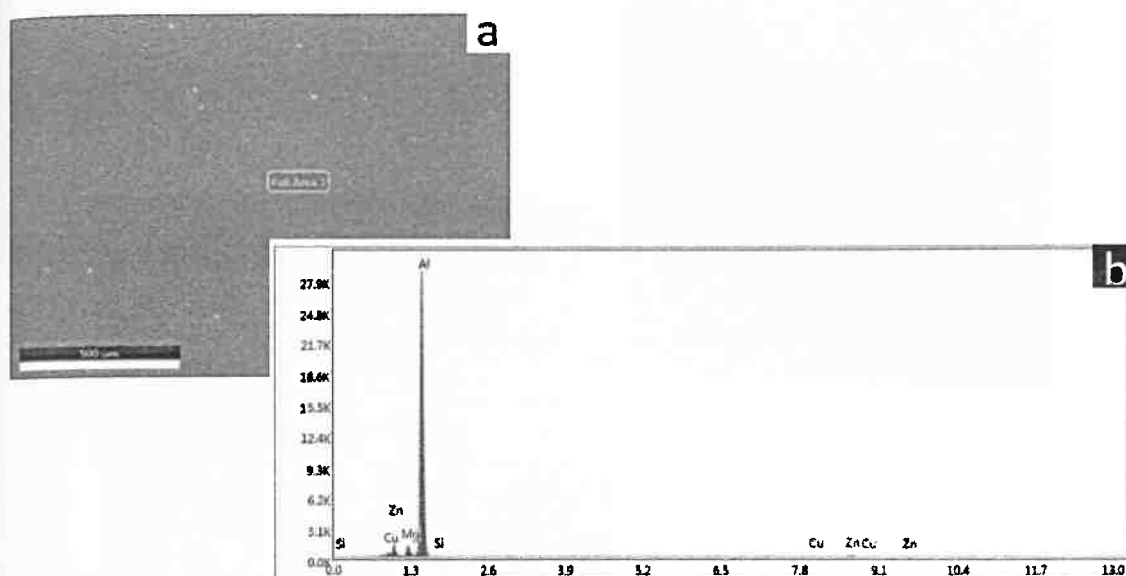


Figura 15 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 7475 (a); espectro EDS da região (b).

Na Tabela 4 têm-se os resultados das microanálises por EDS da superfície da liga 7475 (IMs e matriz). Para os elementos detectados, suas proporções indicaram-se semelhantes à composição nominal da liga (Tabela 3).

Tabela 4 - Microanálises por EDS para três diferentes regiões de uma amostra da liga 7475, indicando percentual em massa de cada elemento detectado.

Elemento	Cu	Mg	Si	Zn
Análise 1	1,32	3,15	0,31	5,29
Análise 2	1,32	3,08	0,44	5,19
Análise 3	1,46	2,98	0,42	5,24
Média	1,37	3,07	0,39	5,24
Desv. Padrão	0,08	0,09	0,07	0,05

As Figuras 16 (a) e (b) destacam uma partícula de precipitado mais grosseira da microestrutura. A partícula apresenta morfologia irregular, com aparência lisa, regiões mais claras e mais escura; tamanho de, aproximadamente, 20 μm .

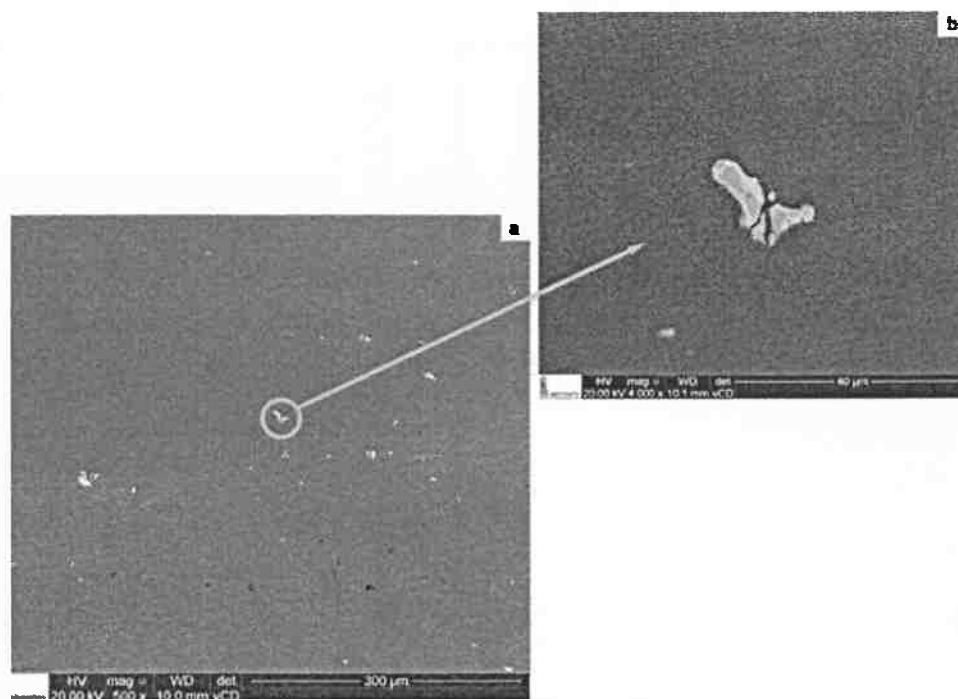


Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do IM em destaque.

As Figuras 17 (b) e (c) apresentam análise por EDS da partícula da Figura 17 (a), indicando que é rica em ferro e cobre. Estudos identificaram a presença de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ na liga AA7075, da qual deriva a liga 7475. Tais IMs são formados devido à presença de ferro na liga, proveniente de impurezas na produção do material. Essas partículas são relativamente grandes e possuem forma irregular, como são ricas em elementos de liga, seu comportamento eletroquímico é significativamente diferente da fase matriz (BIRBILIS; CAVANAUGH; BUCHHEIT, 2006).

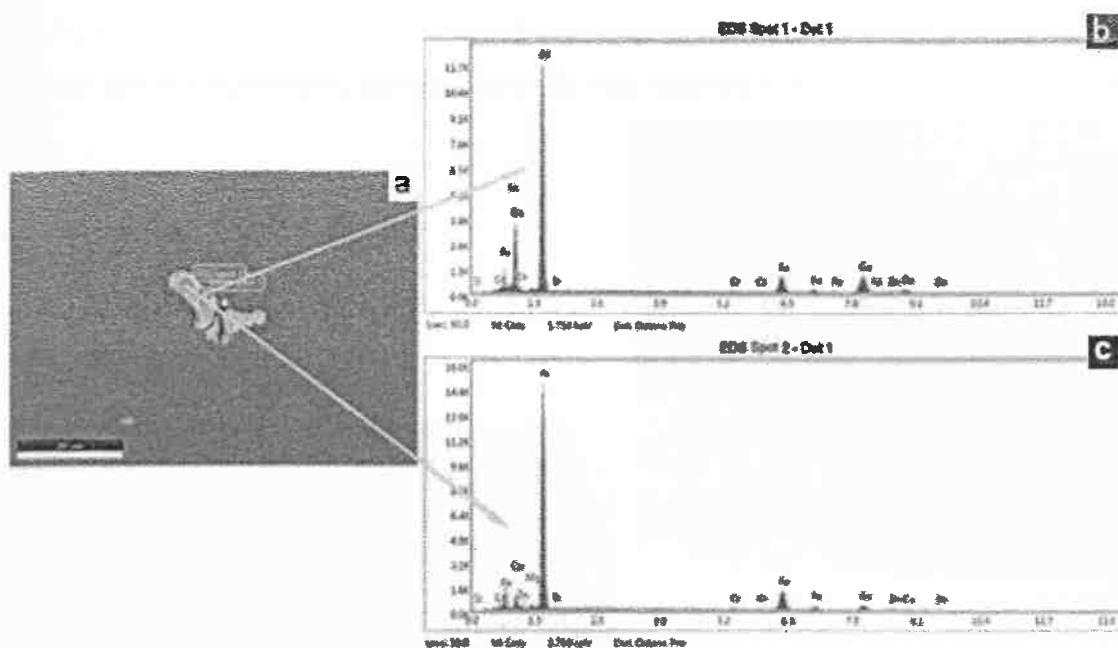


Figura 17 – Micrografia obtida por MEV de um intermetálico da liga 7475 (a); espectros EDS da região mais clara (b) e mais escura da partícula (c).

A variação de tonalidade no interior da partícula (regiões claras e escuras) indica a variação de composição química. A saber:

- A região mais clara é mais rica em cobre, apresentando também níquel, cromo e silício.
- A região mais escura é mais rica em ferro, apresentando também magnésio, cromo e silício.

Desse modo, indica-se a existência de precipitados de segunda fase não homogêneos.

A composição da matriz afeta o espectro EDS dos precipitados. Assim, os elementos de liga (Zn, Mg e Cu) presentes na matriz em solução sólida ou nas partículas endurecedoras podem apresentar picos no espectro. Esse, provavelmente, é o caso do espectro da Figura 17. Apesar de Mg e Zn serem importantes elementos de liga, as suas quantidades são significativamente mais baixas que Fe e Cu. Isso sugere que o Mg e o Zn presentes no espectro se devem à contribuição da matriz, enquanto Fe e Cu são os principais elementos presentes na partícula (ANDREATA, 2004).

As Figuras 18, (a) e (b), destacam um aglomerado de partículas alinhadas, formando uma fileira cujo tamanho aproximado pode ser estimado em 25 μm . Laminação e extrusão tendem a quebrar e alinhar os IMs em faixas no interior

da liga (BIRBILIS; CAVANAUGH; BUCHHEIT, 2006). Algumas partículas que compõem o aglomerado apresentam até três regiões com tonalidades diferentes.

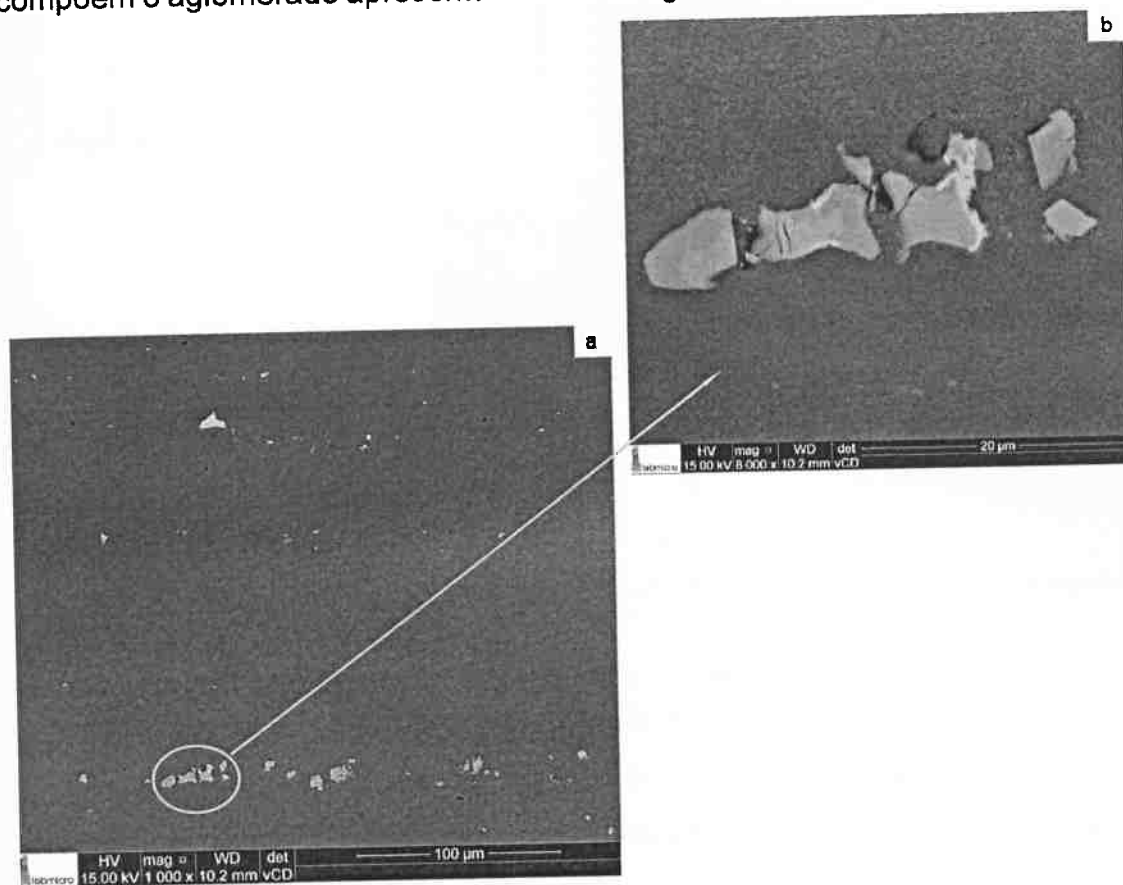


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do aglomerado de IMs em destaque.

As Figuras 19, (b), (c), (d) e (e), apresentam análise por EDS das diferentes regiões das partículas do aglomerado da Figura 19 (a). Analogamente à partícula da Figura 17 (a), os principais elementos constituintes são Fe e Cu. De modo geral, tem-se que as regiões mais claras são mais ricas em Cu e as mais escuras são mais ricas em Fe. Segundo WEI; LIAO; GAO (1998) partículas que contém Al, Cu e Fe tendem a ser catódicas e a promover dissolução da matriz circundante.

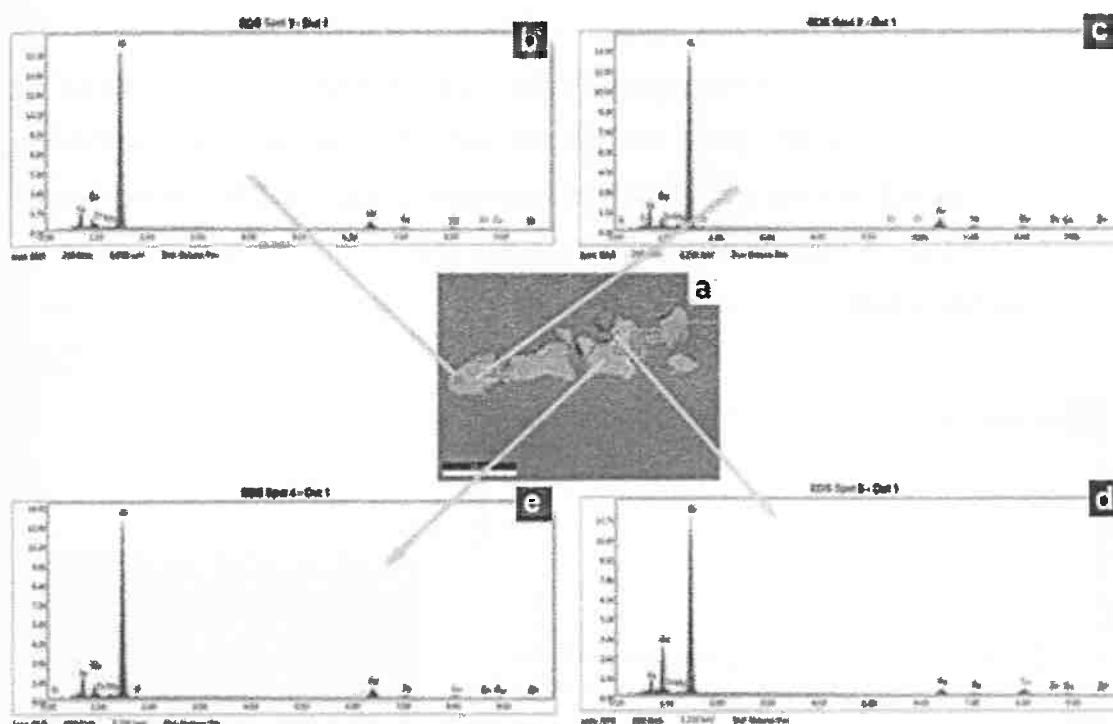


Figura 19 - Micrografia obtida por MEV de um aglomerado de IMs (a); espectros EDS de diferentes regiões do aglomerado (b) , (c), (d) e (e).

As Figuras 20, (a) e (b), apresentam uma partícula com morfologia irregular e quebradiça, composta por uma região majoritariamente mais clara e uma pequena região mais escura e circular.

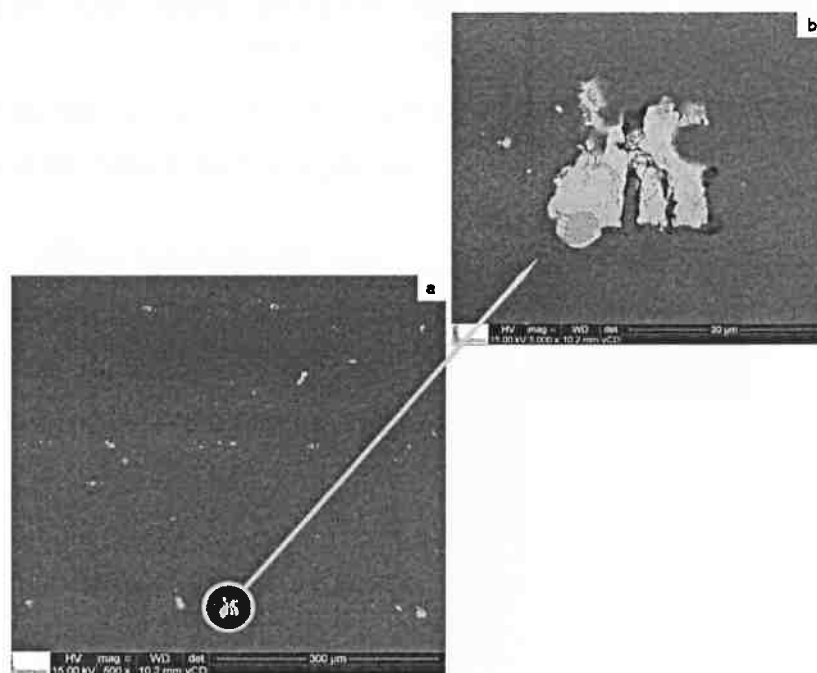


Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do intermetálico em destaque.

Nas Figuras 21 (b) e (c) têm-se análises por EDS das diferentes regiões do IM em destaque na Figura 21 (a). Analogamente aos casos anteriores, os principais elementos constituintes são Fe, Cu e Mg. No entanto, a região mais clara é mais rica em Mg e a mais escura é mais rica em Fe. Estudos realizados em ligas 7075 e 2024 sugerem que partículas que contém Al, Cu e Mg tendem a ser anódicas em relação à matriz e a se dissolver preferencialmente (WEI; LIAO; GAO, 1998).

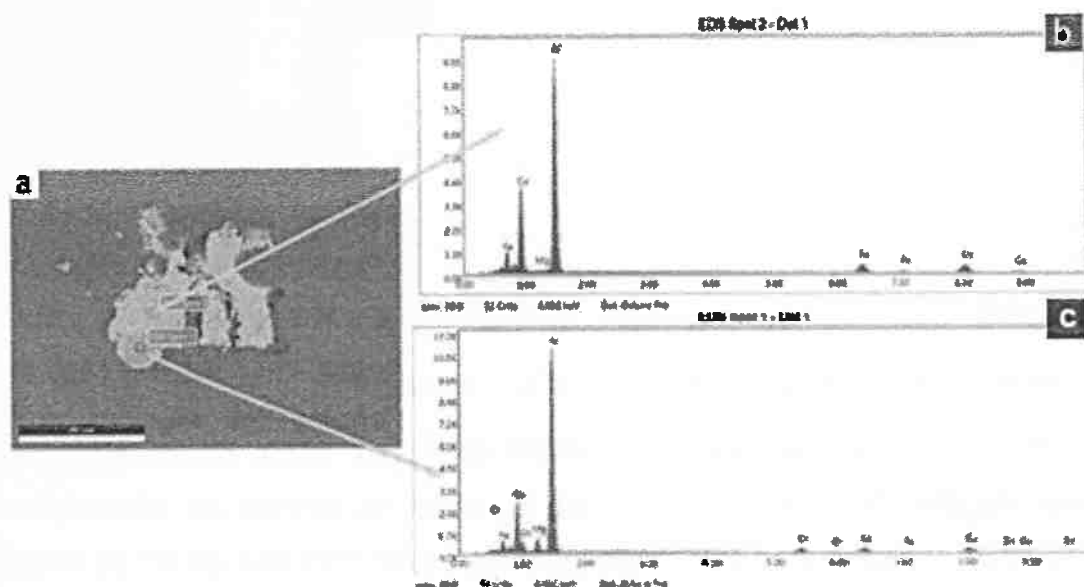


Figura 21 - Micrografia obtida por MEV de um IM (a); espectros EDS de diferentes regiões (b) e (c).

As Figuras 22, (a) e (b), destacam uma partícula com morfologia irregular, quebradiça e de coloração homogênea.

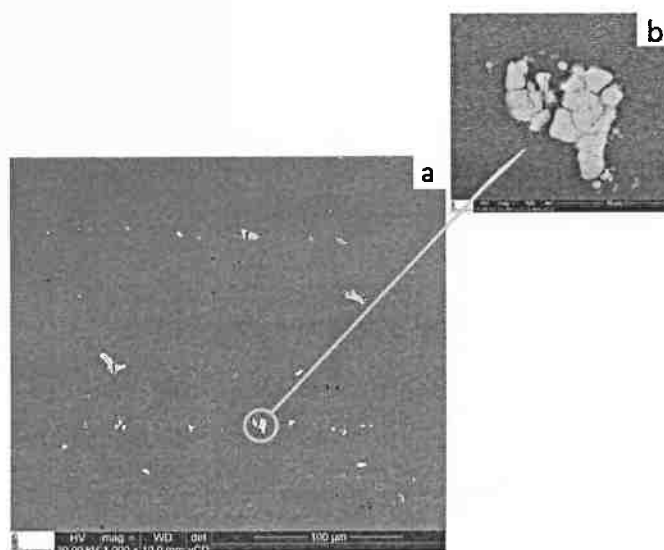


Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 7475; (b) imagem magnificada do IM em destaque.

Na Figura 23 (b) tem-se análise por EDS das diferentes regiões do IM em da Figura 23 (a). Analogamente aos casos anteriores, os principais elementos constituintes são Fe, Cu; não foram detectados outros elementos. O elemento em maior teor é Cu.

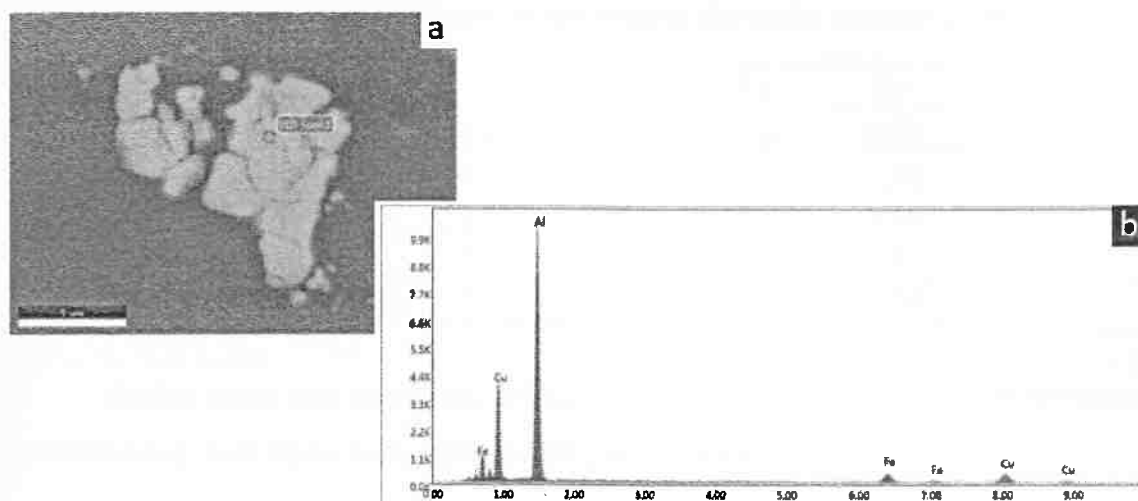


Figura 23 - Micrografia obtida por MEV de um IM (a); espectro EDS (b).

De modo geral, os precipitados mais lisos apresentam Si em sua composição. As regiões ou partículas em que o teor de Cu é mais alto que os teores de Fe apresentam coloração mais clara. Nas partículas ou regiões mais quebradiças, há somente detecção de Cu e Fe na composição.

Nas Figura 24 (a) e (b) têm-se, respectivamente, micrografia obtida por MEV e análise EDS da superfície da liga 2024.

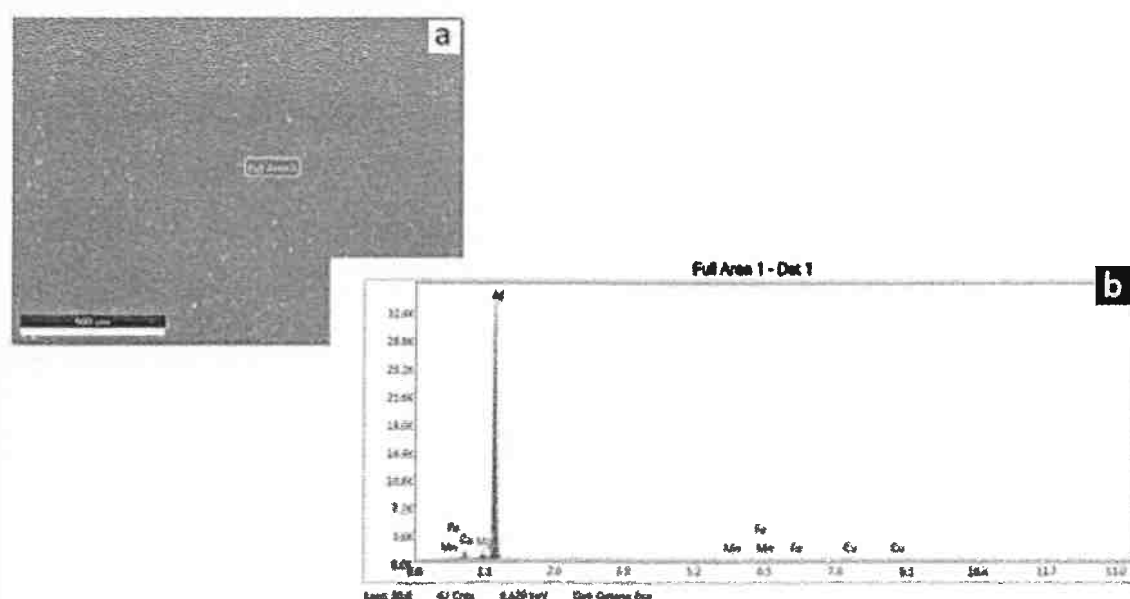


Figura 24 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 2024 (a); espectro EDS da região (b).

Na Tabela 5 têm-se os resultados das microanálises por EDS da superfície da liga 2024 (IMs e matriz). Para os elementos detectados, suas proporções indicaram-se semelhantes à composição nominal da liga (Tabela 2).

Tabela 5 - Microanálises por EDS para três diferentes regiões de uma amostra da liga 2024, indicando percentual em massa de cada elemento detectado.

Elemento	Cu	Mg	Fe	Mn
Análise 1	4,21	2,10	0,29	0,62
Análise 2	4,02	2,31	0,20	0,56
Análise 3	3,70	2,11	0,17	0,46
Média	3,98	2,17	0,22	0,55
Desv. Padrão	0,26	0,12	0,06	0,08

Assim como nos trabalhos de QUEIROZ (2017) E BUGARIN (2008) foram identificados dois tipos mais comuns de precipitados:

- Arredondados e compactos, com tamanho máximo de 5 μm , denominados de fase S e compostos por Al-Cu-Mg.
- Quebradiços e heterogêneos, compostos por Al-Cu-Fe-Mn.

A Figuras 25 (a) e (b) apresentam micrografias obtidas por MEV, indicando intermetálicos com diferentes tamanhos e morfologias. Na Figura 25 (b), o círculo aponta o que indica tratar-se de partícula de fase S, enquanto que o quadrado aponta uma partícula maior e mais quebradiça.

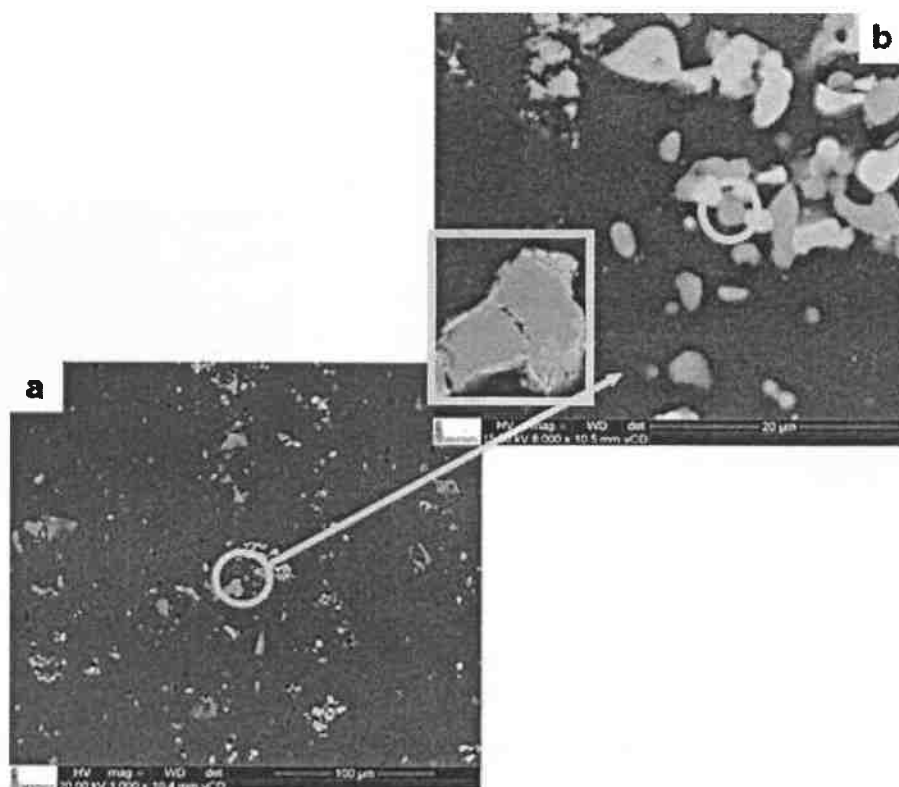


Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície polida da liga 2024; (b) imagem magnificada dos IMs em destaque, o círculo indica partícula de fase S, o quadrado aponta partícula mais grosseira e quebradiça.

Nas Figuras 26 (b) e (c) têm-se análises por EDS dos intermetálicos em destaque na Figura 26 (a).

Além da variação no tamanho e morfologia das partículas de segunda fase é possível também a variação de composição química no interior de uma mesma partícula. As Figuras 27 (b) e (c) apresentam análise por EDS do intermetálico da Figura 27 (a), indicando que é rico em ferro, cobre; apresentando também manganês e silício. As análises por EDS indicaram variação na composição do IM.

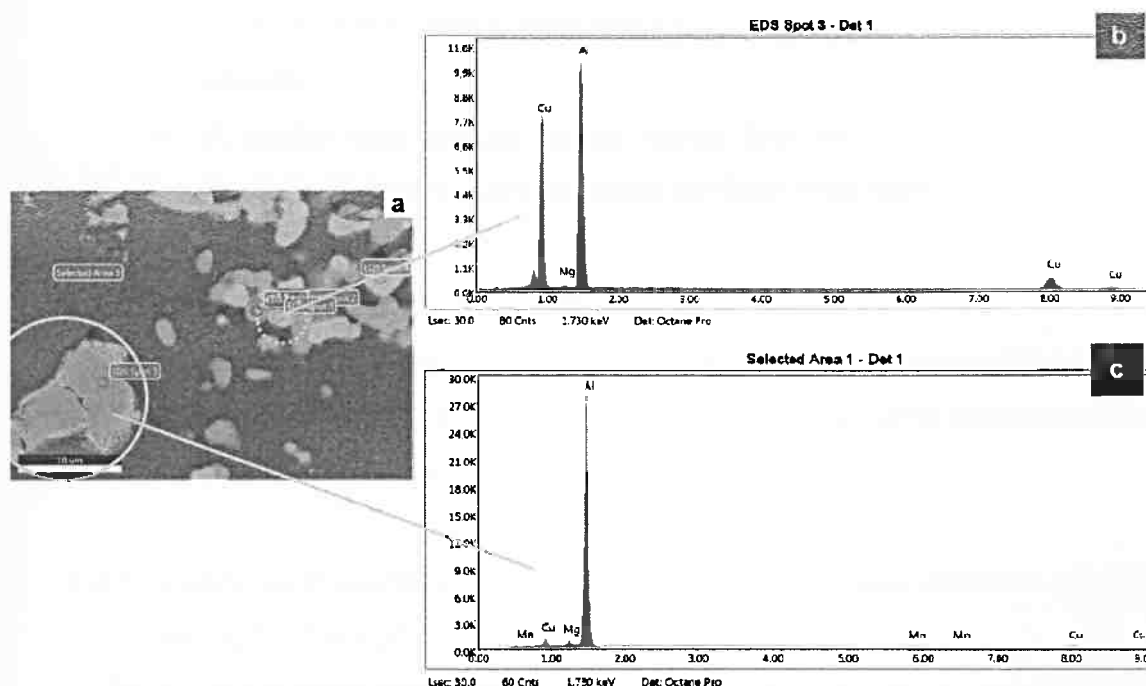


Figura 26 - Micrografia obtida por MEV de IMs com morfologias e tamanhos variados – o círculo cheio indica uma partícula maior e quebradiça enquanto que o círculo pontilhado indica partícula menor e de aspecto liso (a). Espectros EDS dos IMs (b) e (c).

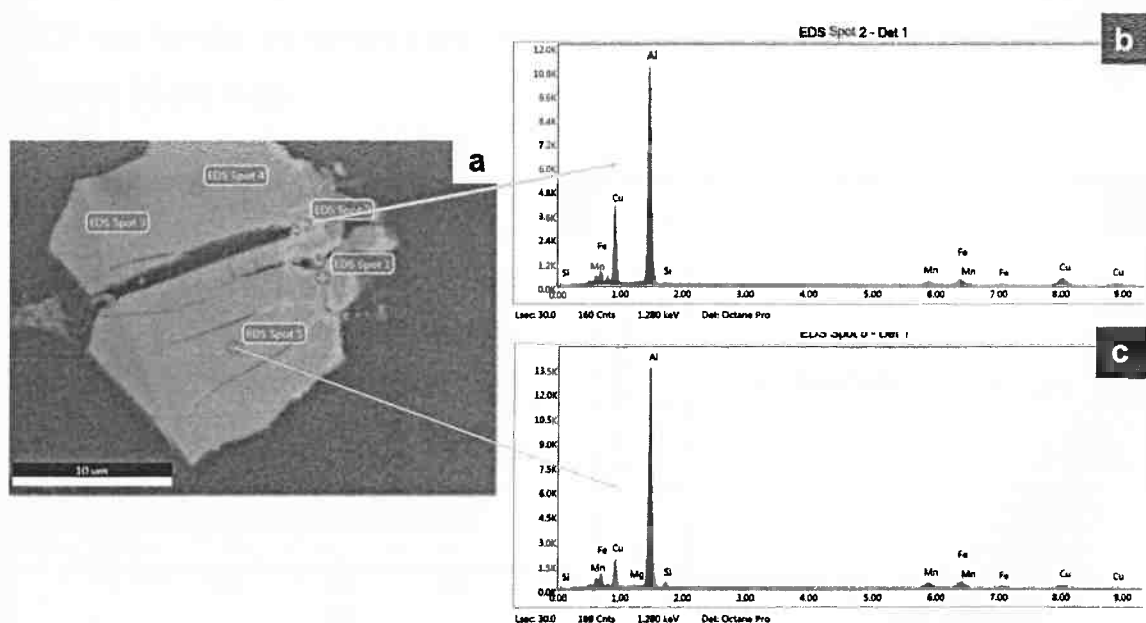


Figura 27 - Micrografia obtida por MEV de IM mais grosseiro e de aspecto heterogêneo (a). Espectros EDS das diferentes regiões (b) e (c).

A variação de tonalidade no interior da partícula da Figura 27 (a) (regiões claras e escuras) indica a variação de composição química. A saber:

- A região mais clara é mais rica em cobre em relação à região mais escura.
- A região mais escura possui menor teor de cobre em relação à região mais clara, apresentando também magnésio.

5.2. Caracterização eletroquímica

Para a validação do aparato composto pela microcélula com capilar e gota livre foi inicialmente escolhida a liga 7475, por apresentar uma microestrutura menos complexa (mais “limpa”) em relação à liga 2024.

5.2.1. Célula eletroquímica com amostra confinada em seu interior e anel de vedação (“o-ring”)

Para fins de comparação com os resultados da microcélula com capilar e gota livre (área de exposição do eletrólito de $0,020 \text{ cm}^2$), realizaram-se ensaios preliminares utilizando-se uma célula eletroquímica com amostra confinada em seu interior e anel de vedação (*o-ring*), a área de exposição ao eletrólito era de $0,035 \text{ cm}^2$. A solução eletrolítica utilizada foi de NaCl 10 mM. Os resultados de OCP em função do tempo para uma amostra da liga 7475 são mostrados nas Figuras 28 (a) e (b).

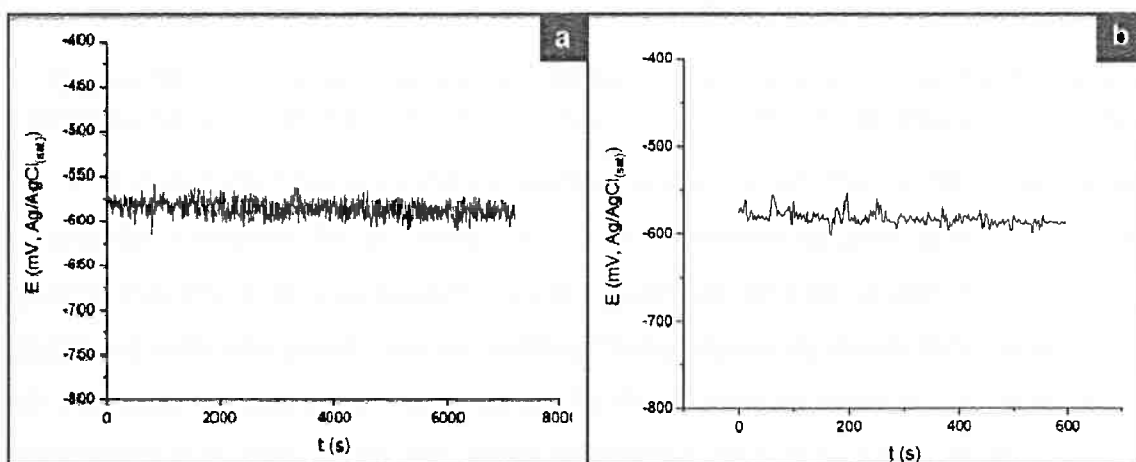


Figura 28 - Variação de OCP em função do tempo para a liga 7475. Eletrólito: NaCl 10 mM. Em (a) o tempo de imersão é de 2h, em (b) o tempo de imersão é de 10 min.

Conforme mostram as Figuras 28 (a) e (b), o OCP oscilou entre - 600mV e - 575mV, aproximadamente. Isso indica que a liga 7475 apresenta certa

estabilidade de potencial, o que pode ser atribuído à menor quantidade de precipitados presentes e, portanto, à menor atividade eletroquímica. As oscilações verificadas nos valores podem ser atribuídas a fenômenos de quebra e repassivação da película passiva.

Na Figura 29 tem-se curva de polarização anódica para a liga 7475, obtida após 2h de imersão do metal em solução eletrolítica de NaCl 10 mM.

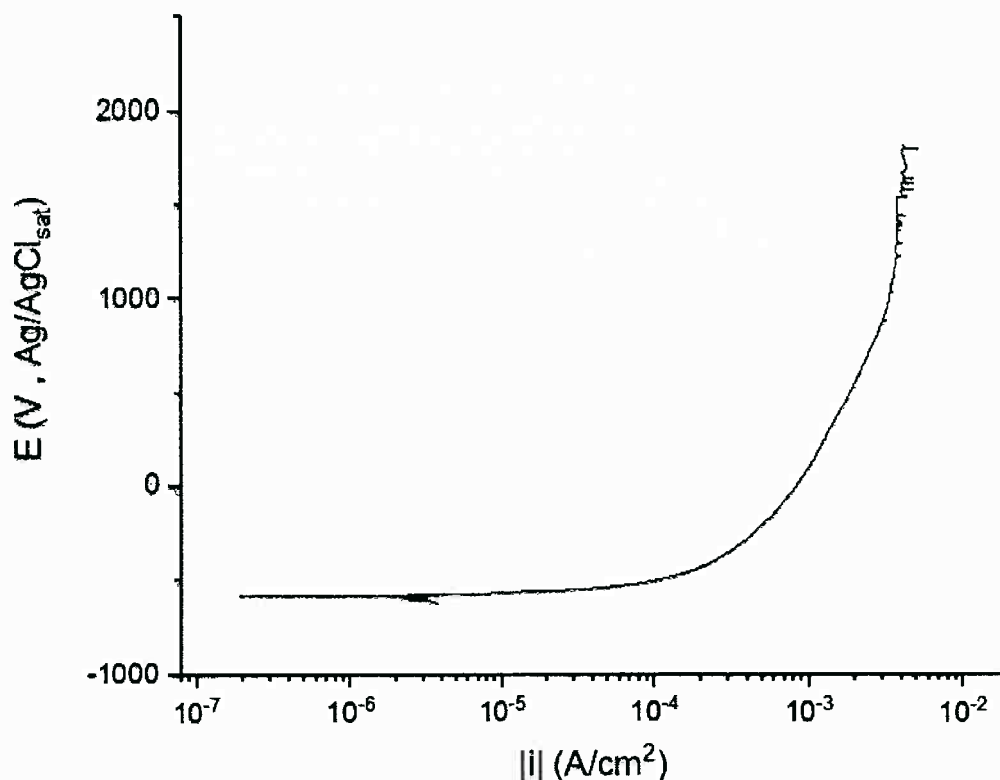


Figura 29 - Curva de polarização anódica para amostra da liga 7475, após imersão de 2h. Eletrólito de NaCl 10 mM. Velocidade de varredura: 1,0 mV/s.

A curva da Figura 29 indica reações anódicas altamente despolarizadas. O grande aumento de corrente com a sobretensão sugere que o metal se encontrava em potencial superior ao do potencial de pite. A presença de filme passivo é indicada pelos valores relativamente baixos de densidade de corrente no potencial de corrosão. No entanto, tal filme passivo parece não apresentar resistência à quebra. Tudo isso apoia a hipótese de que o potencial de quebra é inferior ao potencial de corrosão.

A curva apresentada na Figura 29 mostra que, com o aumento do potencial, a densidade de corrente aumenta progressivamente. Segundo FERRARI (2011) essa resposta pode ser atribuída à ativação progressiva de pontos anódicos.

BUGARIN (2017) investigou esta mesma liga em solução eletrolítica de de NaCl 10 mM, usando célula eletroquímica com área de exposição ao eletrólito de 1 cm² e obteve resultados semelhantes.

5.2.2. Microcélula com capilar e gota livre

Para a microcélula com capilar e gota livre (doravante denominada apenas como microcélula no corpo do texto principal) realizaram-se ensaios de polarização anódica utilizando-se solução eletrolítica de NaCl com três diferentes concentrações: 1, 10 e 100 mM.

5.2.2.1. Determinação da área da gota livre

Para a determinação do diâmetro médio da gota livre, realizaram-se 36 medidas do diâmetro da impressão que era deixava sobre a superfície polida de cada amostra metálica após os ensaios de polarização. A partir dessas medidas, determinou-se o diâmetro médio D da gota:

$$D = 1,7 \pm 0,1 \text{ mm}$$

Na Figura 30, tem-se micrografia de uma gota cujo diâmetro corresponde à média calculada.

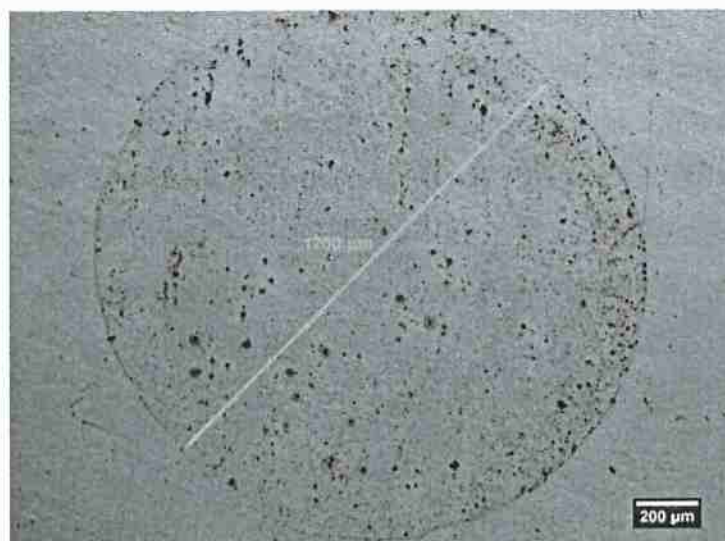


Figura 30 - Impressão deixada pela gota sobre a superfície polida de amostra da liga 7475.

Assim, considerando-se que a impressão deixada pela gota corresponde a um círculo, pode-se calcular a área média A :

$$A = \pi \frac{D^2}{4} = \frac{\pi(1,7\text{mm})^2}{4} = 2,3\text{mm}^2 \approx 0,020\text{ cm}^2$$

Desse modo, estimou-se em $0,020\text{ cm}^2$ a área A da gota, dado usado no cálculo da densidade corrente (i).

5.2.2.2. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 1 mM

As Figuras 31, (a) até (i), apresentam curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em amostras da liga 7475, usando a microcélula. Os ensaios foram realizados com solução eletrolítica de NaCl 1 mM. A velocidade de varredura foi de $1,0\text{ mV/s}$ e as amostras foram polarizadas na direção positiva desde $-30\text{ mV vs OCP (Ag/AgCl}_{\text{sat}})$ até um potencial máximo de $1500\text{ mV vs OCP (Ag/AgCl}_{\text{sat}})$. De modo geral, os ensaios foram interrompidos logo depois a curva apresentou potencial de quebra (E_{pit}).

A densidade de corrente (i), definida com a razão entre a corrente e a área do eletrodo de trabalho, permanece relativamente baixa e aumenta lentamente com o potencial até apresentar um forte aumento, correspondente ao potencial de quebra ou potencial de pite (E_{pit}). A densidade de corrente encontra-se por volta de 10^{-6} A/cm^2 anteriormente ao potencial de quebra, o que indica um comportamento passivo para a liga 7475.

A quebra do filme passivo está associada ao incremento na densidade de corrente até a ordem de 10^{-5} A/cm^2 . A partir desse valor, a corrente passa a apresentar apenas um pequeno aumento com o potencial, com uma resposta típica de controle por difusão. Isso é consequência das pequenas dimensões da célula, na qual o pequeno volume de solução eletrolítica não permite fácil difusão dos íons para o seio da solução, saturando a interface com íons alumínio e impondo esse tipo de controle ao processo.

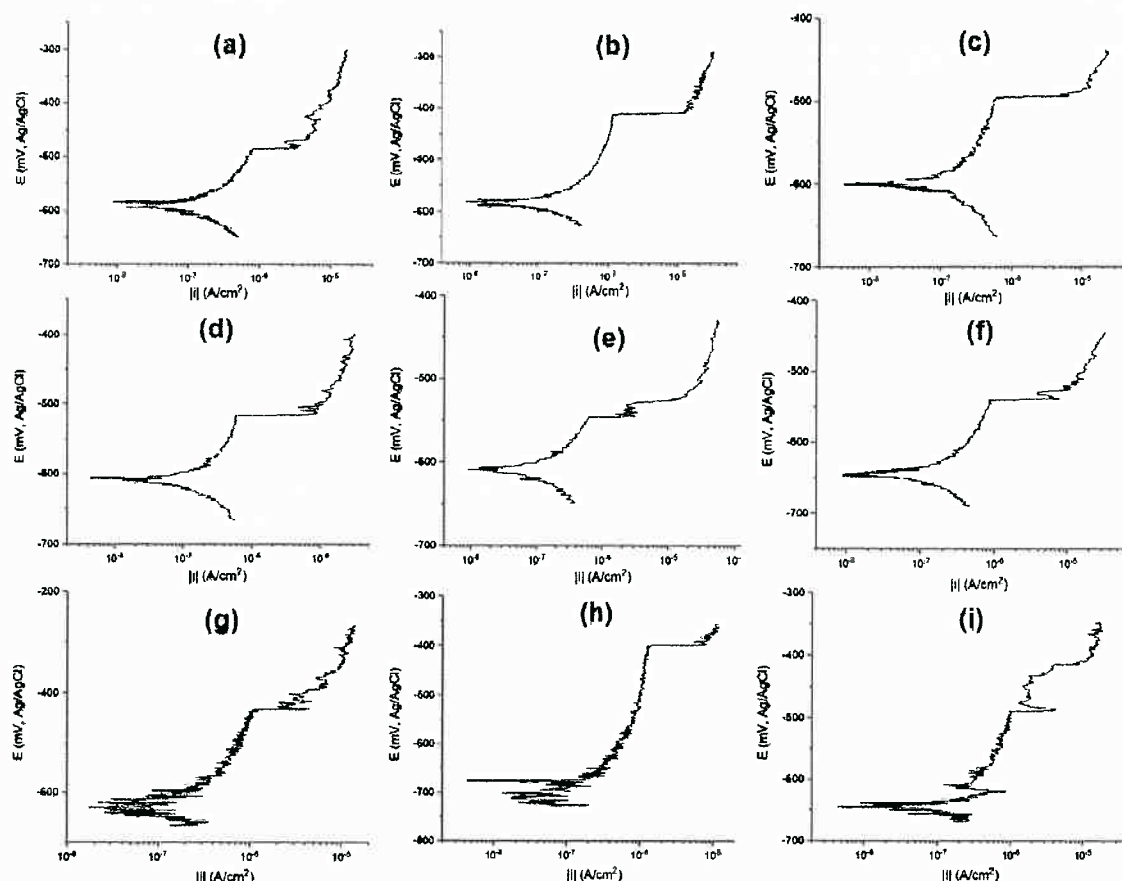


Figura 31 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Na Tabela 6 têm-se os valores de OCP e E_{pit} para cada um dos ensaios cujas curvas de polarização anódica estão apresentadas nas Figuras 31, (a) até (i).

Tabela 6 - Potenciais de pite (E_{pit}) e Potenciais de Circuito aberto (OCP) para nove ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (i).

Ensaio	E_{pit} (mV)	OCP (mV)
a	- 480	- 580
b	- 410	- 580
c	- 490	- 600
d	- 520	- 610
e	- 550	- 610
f	- 540	- 640
g	- 430	- 630
h	- 400	- 700
i	- 410	- 630
Média	-470	-610
Desv. Padrão	60	40

Percebeu-se que há uma dispersão nos valores do potencial de quebra nos ensaios das amostras da liga 7475. Mesmo em uma mesma amostra, há variação, conforme se muda a região de análise. Segundo ANDREATTA (2004) as curvas de polarização para áreas contendo intermetálicos apresentam um potencial de quebra menor do que a matriz metálica.

As Figuras 32, (a) até (c), apresentam resultados de ensaios nos quais as curvas de polarização anódica não apresentaram E_{pit} .

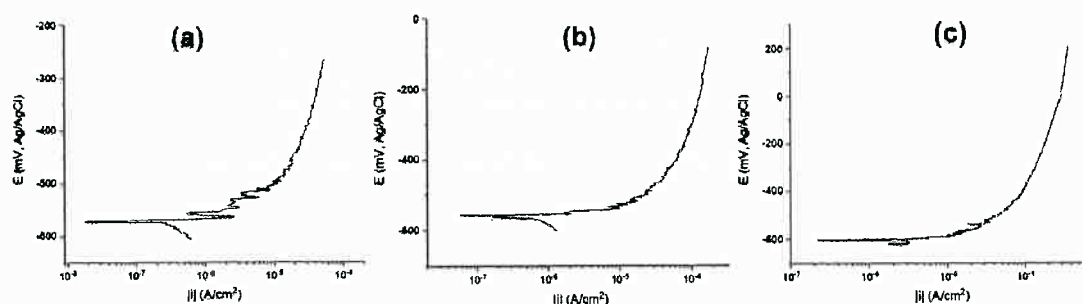


Figura 32 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Na Tabela 7 têm-se os valores de OCP para cada um dos ensaios cujas curvas de polarização anódica estão representadas nas Figuras 32 (a), (b) e (c).

Tabela 7 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (c).

Ensaio	OCP (mV)
a	- 570
b	- 560
c	- 600
Média	- 580
Desv. Padrão	30

Assim, pode-se estimar o OCP em $- 580 \pm 30$ mV para o eletrólito de NaCl 1 mM, nas amostras que não apresentaram potencial de pite. Assim, o OCP apresentou em um valor mais nobre em relação às amostras que apresentaram E_{pit} em suas curvas de polarização anódica; porém, ainda dentro do desvio padrão, mostrando que não existem diferenças consideráveis neste parâmetro.

Portanto, em cada ensaio as curvas podem apresentar um comportamento diferente. Isso se deve ao fato das curvas de polarização experimentais serem altamente dependentes da microestrutura do material em estudo (WOLYNEC, 2003). Além disso, a microestrutura da liga 7475,

juntamente com a atividade heterogênea dos IMs, prejudica a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos (FERRARI, 2011).

Buscou-se, desse modo, estabelecer uma relação entre a microestrutura e o comportamento eletroquímico das amostras da liga 7475. Para tal utilizaram-se tanto microscopia óptica (MO) quando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes resultados serão apresentados posteriormente.

5.2.2.3. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM

Foram realizados ensaios de polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM, as curvas que apresentaram potencial de pite bem definido estão apresentadas nas Figuras 33, (a) até (i).

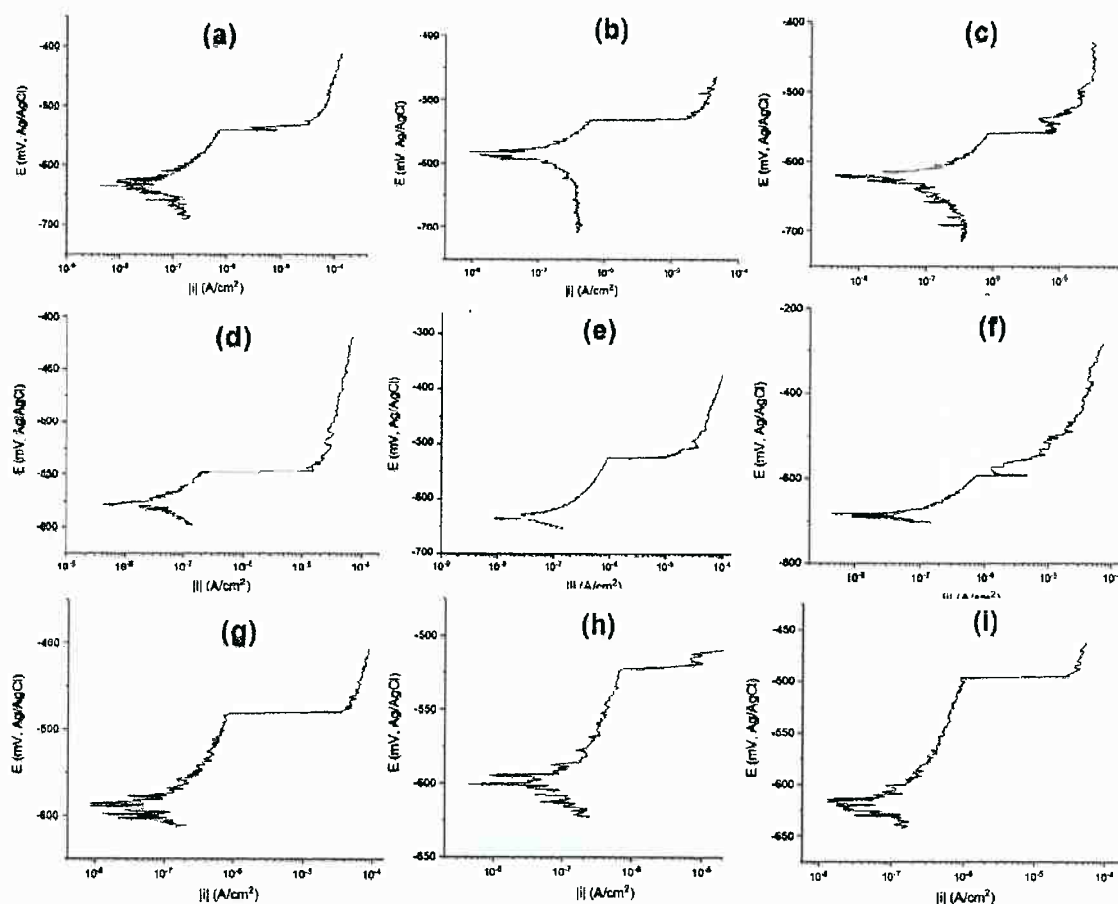


Figura 33 – Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Na Tabela 8 têm-se os valores de OCP e potencial de pite (E_{pit}) para cada um dos ensaios cujas curvas de polarização anódica estão representadas nas Figura 28, (a) até (i).

Tabela 8 - Potenciais de pite (E_{pit}) e Potenciais de Circuito aberto (OCP) para nove ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 10 mM: (a) até (i).

Ensaio	E_{pit} (mV)	OCP (mV)
a	- 540	- 630
b	- 530	- 580
c	- 560	- 620
d	- 550	- 580
e	- 530	- 630
f	- 590	- 680
g	- 480	- 580
h	- 520	- 600
i	- 500	- 610
Média	- 530	- 620
Desv. Padrão	40	30

As Figuras 34, (a) até (c), apresentam ensaios nos quais a curvas de polarização anódica não apresentaram potencial de pite. As curvas indicam reações anódicas altamente despolarizadas. O grande aumento de corrente com a sobretensão sugere que o metal se encontrava em potencial superior ao do potencial de pite.

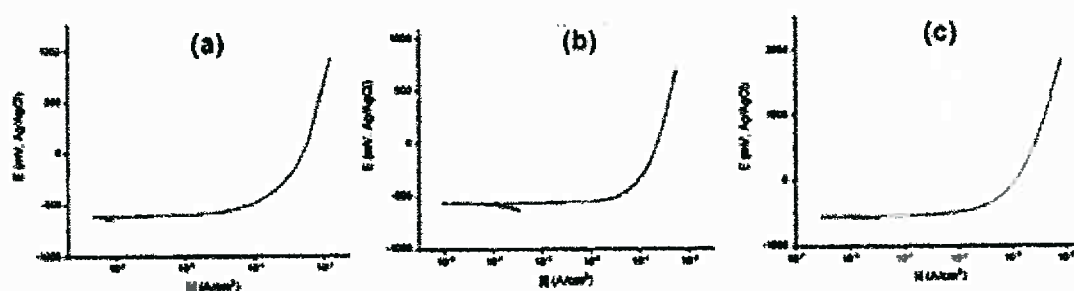


Figura 34 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475 que não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Analogamente ao caso anterior, procedeu-se ao cálculo de valores médios tanto para o potencial de pite quanto para o potencial de circuito aberto. Na Tabela 9 têm-se os valores de OCP para cada um dos ensaios curvas de polarização anódica estão representadas nas Figuras 34, (a) até (c).

Tabela 9 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 1 mM: (a) até (c).

Ensaio	OCP (mV)
a	- 610
b	- 560
c	- 610
Média	- 585
Desv. Padrão	35

Assim, pode-se estimar o potencial de circuito aberto em $- 580 \pm 30$ mV. Portanto, para as amostras que não apresentaram potencial de pite, o OCP apresentou valor mais nobre em relação às amostras que apresentaram E_{pit} em suas curvas de polarização anódica, embora os desvios padrão se sobreponham.

5.2.2.4. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 100 mM

Foram realizados ensaios em solução eletrolítica de NaCl 100 mM, Em nenhum deles foi observado potencial de pite nas curvas de polarização anódica. Nas Figuras 35, (a) até (c), estão apresentadas as curvas relativas a três ensaios.

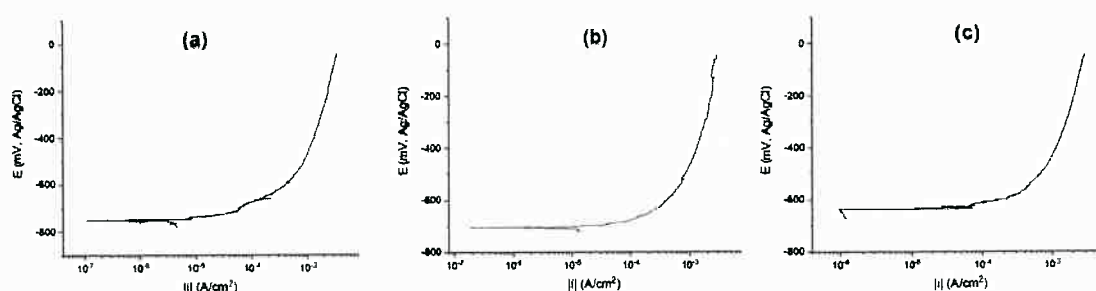


Figura 35 - Curvas de polarização anódica de amostras da liga 7475. Eletrólito: NaCl 100 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Na Tabela 10 têm-se os valores de OCP para cada um dos ensaios de (a) até (c), cujas curvas de polarização anódica estão representadas nas Figuras 35, (a) até (c).

Tabela 10 - Potenciais de Circuito aberto (OCP) para 3 ensaios diferentes em eletrólito de NaCl 100 mM: (a) até (c).

Ensaio	OCP (mV)
a	- 750
b	- 700
c	- 630
Média	- 670
Desv. Padrão	50

5.2.2.5. Comparação dos resultados obtidos em diferentes soluções eletrolíticas de NaCl

Na Figura 36 estão apresentadas curvas representativas dos ensaios realizados em eletrólito com diferentes concentrações de íons cloreto e que não apresentaram potencial de pite bem definido.

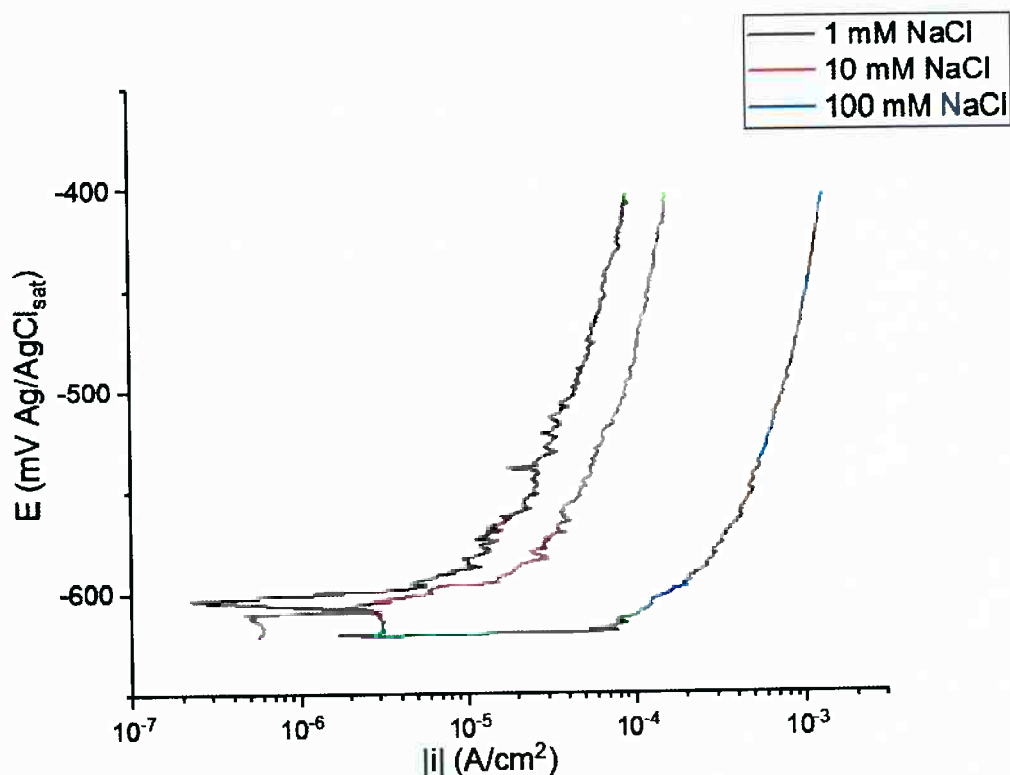


Figura 36 - Curvas de polarização anódica representativas de amostras ensaiadas em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de NaCl e que não apresentaram E_{pit} bem definido. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Notou-se que o potencial de corrosão diminui com o aumento da concentração de íons cloreto no eletrólito. Enquanto que a densidade de corrente de corrosão tende a aumentar com a concentração do eletrólito. Entretanto, destaca-se que as curvas não foram corrigidas pela queda ôhmica; o que significa que, para soluções menos concentradas, parte da polarização se deve à menor condutividade do eletrólito.

Na Figura 37 estão apresentadas curvas representativas dos ensaios cujas curvas apresentam potencial de pite bem definido, comparando-se as diferentes concentrações de íons cloreto no eletrólito.

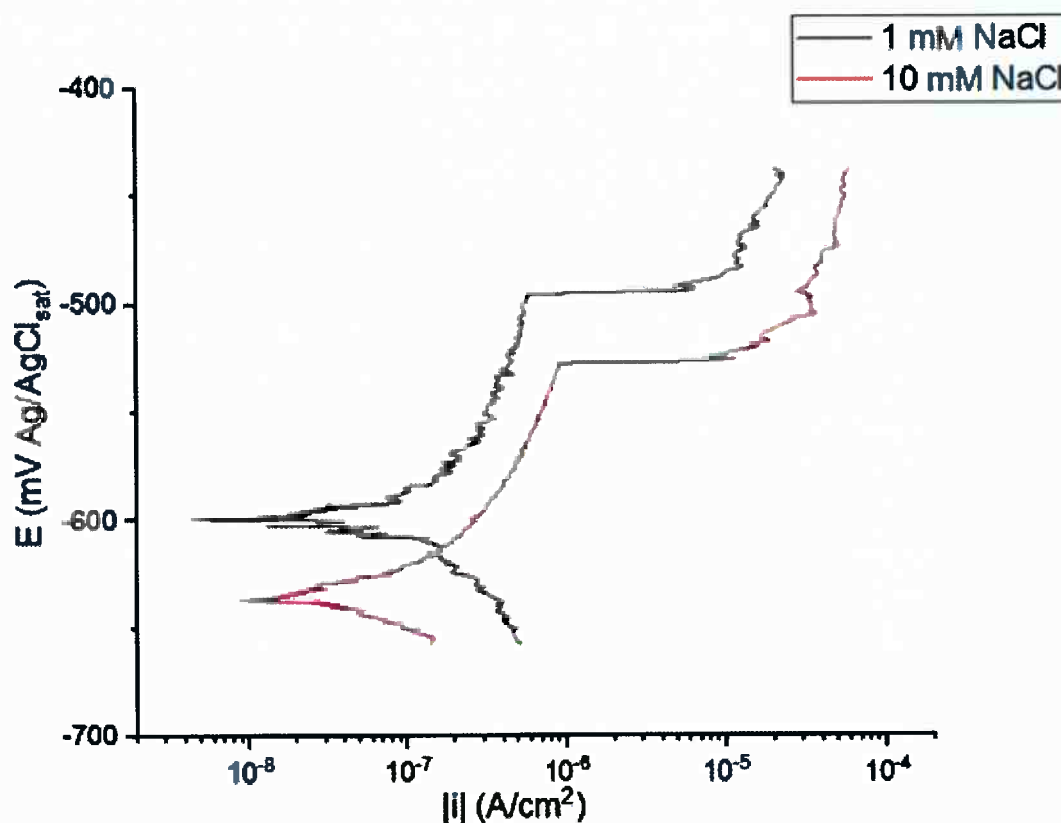


Figura 37 - Curvas de polarização anódica representativas de amostras ensaiadas em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de NaCl e que apresentaram E_{pit} bem definido. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Notou-se que, o potencial de corrosão e o potencial de quebra diminuem com o aumento da concentração de íons cloreto no eletrólito. Enquanto que a densidade de corrente de corrosão apresentou ligeiro aumento com a concentração do eletrólito.

5.2.2.6. Caracterização da área superficial da liga 7475

A solução eletrolítica escolhida foi de NaCl 10 mM. QUEIROZ (2008), em seu estudo sobre comportamento das partículas intermetálicas da liga 2024, constatou que o uso de concentrações baixas de cloreto permite estudar a corrosão de IMs sem interferência representativa da matriz.

Nas Figuras 38, (a) até (f), estão apresentadas curvas de polarização anódica relativas a ensaios realizados em seis pontos diferentes da superfície de uma mesma amostra. Na amostra analisada, usou-se uma grade de pontos endentados para análise da microestrutura de cada região antes e após os ensaios de polarização (vide desenho esquemático na Figura 9).

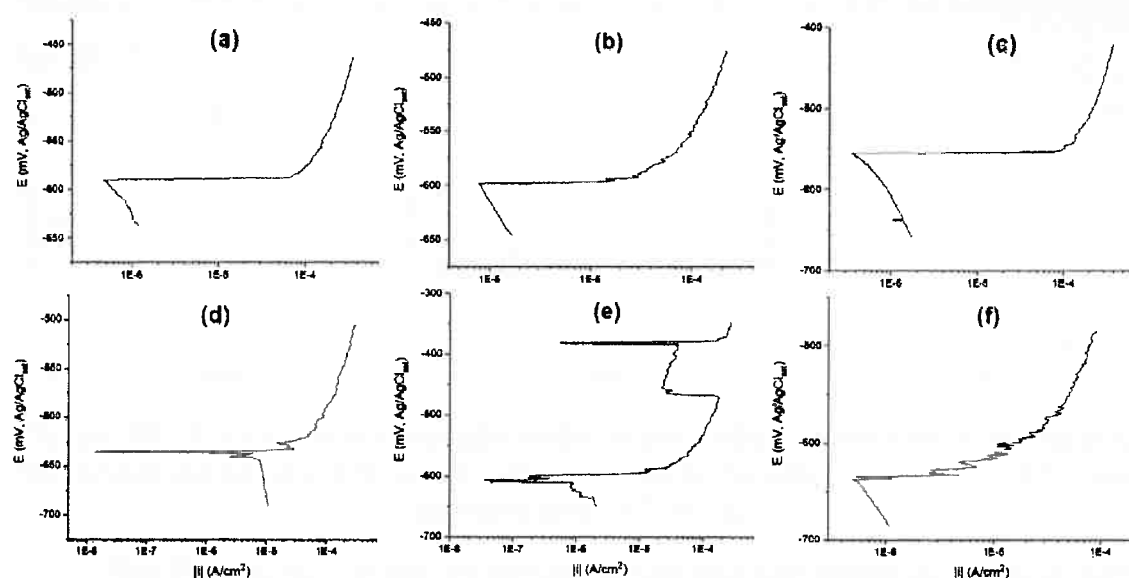


Figura 38 - Curvas de polarização anódica obtidas em uma única amostra da liga 7475 marcada com pontos endentados. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Assim como nos ensaios anteriores, percebeu-se que há certa dispersão entre as curvas. As curvas (c) e (d) apresentaram valores de densidade de corrente de corrosão na faixa de 10^{-8} A/cm², no potencial de corrosão. De modo geral, as curvas não apresentaram potencial de pite, o que indica que este era menor do que o OCP. A curva (e) apresentou um comportamento atípico, o que indica a dissolução preferencial de uma fase mais ativa ou de elemento de liga em particular; após sua dissolução, a corrente volta a cair.

Há algumas dificuldades no estudo de corrosão por pites em ligas de alumínio. Em primeiro lugar, esse fenômeno associa-se a pequenas partículas

intermetálicas, com rápida formação de pites e pequenos transientes de corrente associados. Em segundo lugar, a quantidade de precipitados em ligas de alumínio é relativamente grande e, portanto, os transientes de corrente causados pela dissolução de precipitados possuem uma alta frequência e podem sobrepor-se mutuamente. Em terceiro lugar, há diversos tipos de partículas intermetálicas em ligas de alumínio, de modo que eventos catódicos e anódicos podem ocorrer simultaneamente (TIAN et al, 2016).

5.2.2.7. Caracterização de área superficial da solda FSW para a liga 2024

Nas Figuras 39, (a) até (c), têm-se curvas de polarização para três ensaios realizados em três pontos diferentes da zona misturada (SZ) da solda FSW da liga 2024.

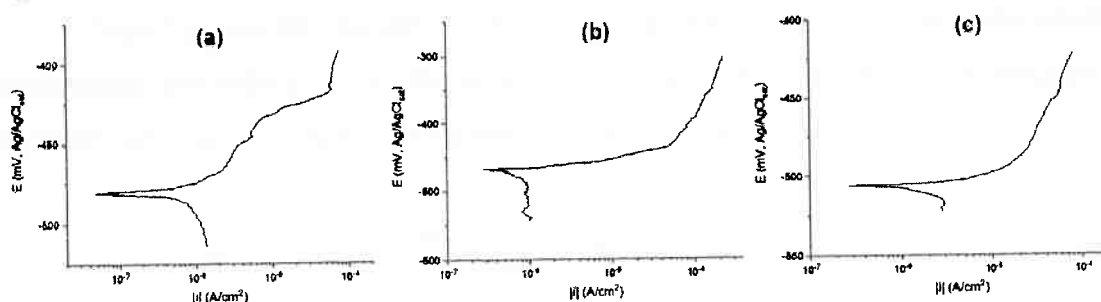


Figura 39 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da zona misturada da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Nas Figuras 40, (a) até (c), têm-se curvas de polarização para três ensaios realizados em três pontos diferentes do metal base (BM) da solda FSW da liga 2024.

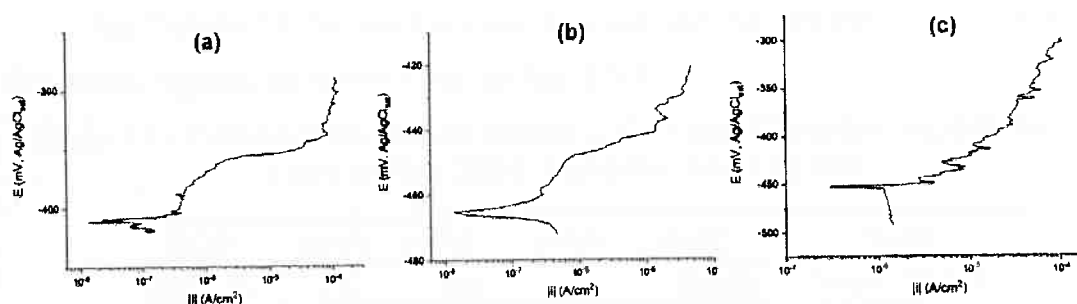


Figura 40 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes do metal base da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Nas Figuras 41, (a) até (c), têm-se curvas de polarização para três ensaios realizados em três pontos diferentes da zona termomecanicamente afetada do lado do avanço (TMAZ-A) da solda FSW da liga 2024.

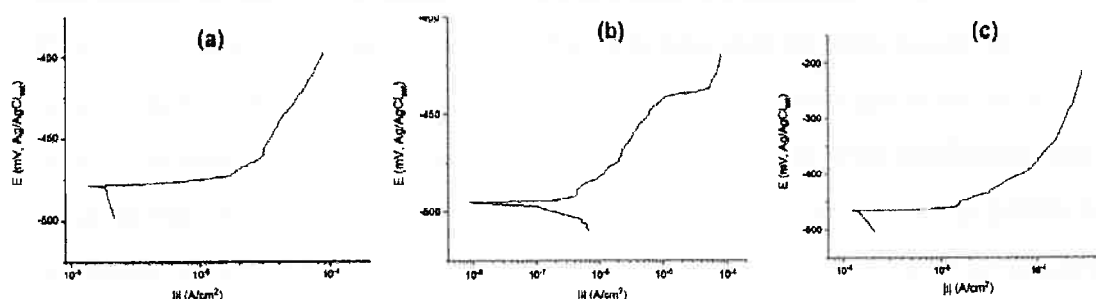


Figura 41 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da TMAZ-A da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Nas Figuras 42, (a) até (c), têm-se curvas de polarização para três ensaios realizados em três pontos diferentes da zona termomecanicamente afetada do lado do retrocesso (TMAZ-R) da solda FSW da liga 2024.

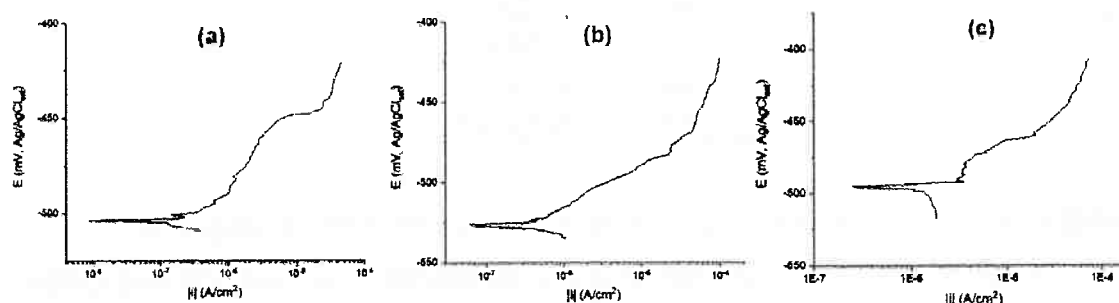


Figura 42 - Curvas de polarização anódica para três pontos diferentes da TMAZ-R da solda FSW. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

Na Tabela 11 têm-se medidas de potencial de circuito aberto (OCP) das diferentes regiões da solda FSW da liga 2024.

Tabela 11 - Potencial de circuito aberto (OCP) das diferentes regiões da solda FSW da liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM.

OCP	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
Ensaio	(a)	(b)	(c)	Média	Desv. Padrão
SZ	- 480	- 470	- 505	- 485	18
BM	- 410	- 440	- 450	- 433	21
TMAZ-A	- 480	- 495	- 465	- 480	15
TMAZ-R	- 500	-530	- 495	- 508	19

Espera-se que as diferentes zonas da solda FSW, por apresentarem diferentes características microestruturais, apresentem diferentes susceptibilidades à corrosão. BUGARIN (2017) estudou a corrosão da solda FSW dissimilar das ligas 2024 e 7475 e concluiu que os potenciais apresentados pela junta soldada foram menos nobres quando comparados com os dos metais base. Os ensaios de polarização indicaram atividade eletroquímica maior na junta soldada, com maiores densidades de corrente e menores potenciais de corrosão. Das regiões de solda, a TMAZ do lado do retrocesso foi aquela que apresentou menor potencial, indicando ser esta a região mais ativa.

Na Tabela 12 têm-se valores de potenciais de pite (E_{pit}) nos ensaios realizados em cada região da solda FSW, para as curvas que apresentaram essa grandeza bem definida.

Tabela 12 - Potenciais de pite (E_{pit}) dos ensaios realizados em cada região da solda FSW da liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM.

Região	E_{pit} (mV)
SZ	- 380
BM	- 350
TMAZ-A	- 440
TMAZ-R	- 450

Na Figura 43 têm-se curvas de polarização anódicas de cada região da solda que apresentou potencial de pite bem definido.

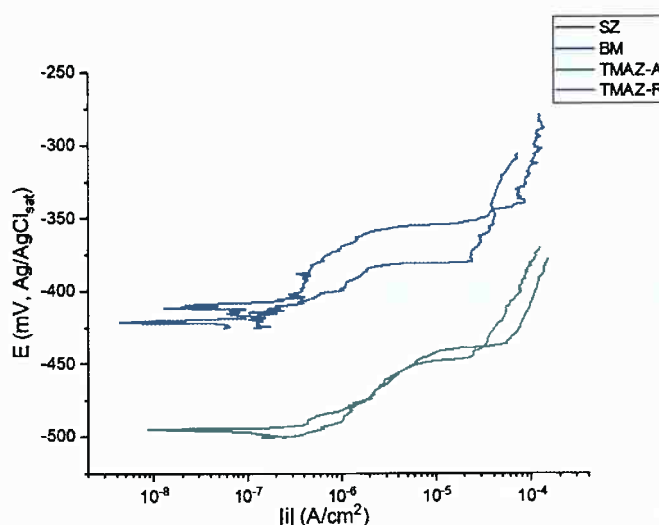


Figura 43 - Curvas de polarização anódica para 4 regiões distintas da solda FSW: SZ, BM, TMAZ-A e TMAZ-R. Metal base: liga 2024. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de varredura: 1,0 mV/s.

JARIYABOON et al (2007) estudaram o comportamento eletroquímico local da solda FSW da liga 2024 em eletrólito de NaCl 100 mM. Os experimentos demonstraram que o potencial de quebra do metal base (BM) era mais nobre em relação à zona misturada (SZ).

5.3. Microscopia óptica (MO)

5.3.1. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 1 mM

Nas Figuras 44, (a) até (i) têm-se micrografias das amostras ensaiadas em solução eletrolítica de NaCl 1 mM. As micrografias associam-se às curvas de polarização anódica da Figura 31, de modo que, por exemplo, a Figura 44 (a) se relaciona à curva da Figura 31 (a) e assim sucessivamente. Nesta série de ensaios, as curvas de polarização apresentaram potencial de pite bem definido.

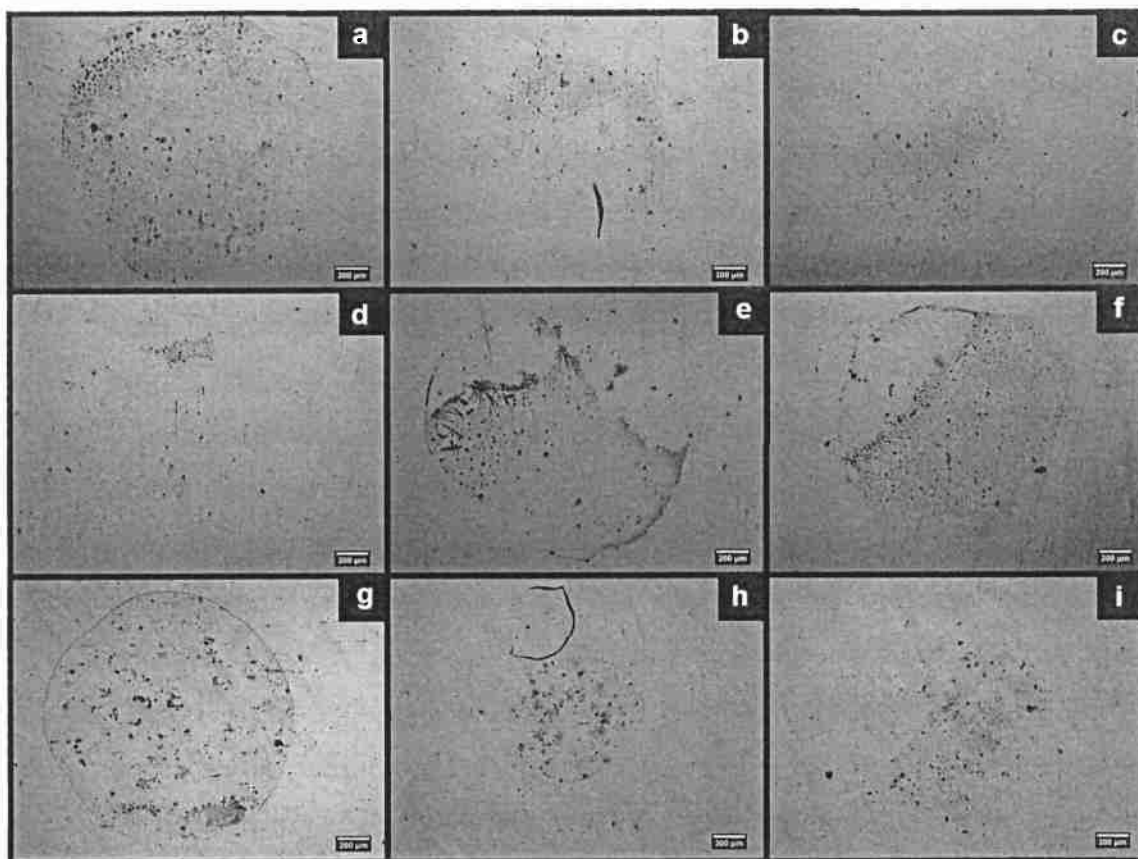


Figura 44 – Micrografias obtidas por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 1 mM. Aumento: 50X.

Na Tabela 13, têm-se os potenciais máximos ao qual cada amostra foi submetida nos ensaios cujas micrografias estão apresentadas nas Figuras 44, (a) até (i).

Tabela 13 - Potenciais máximos ($E_{\text{máx}}$) aos quais foram submetidas as amostras em cada ensaio de polarização anódica da Figura 44, (a) até (i).
Eletrólito: NaCl 1 mM.

Ensaio	$E_{\text{máx}}$ (mV)
a	- 301
b	- 290
c	- 441
d	- 400
e	- 431
f	- 445
g	- 269
h	- 336
i	- 359

Correlacionando-se as Figuras 31 e 44 e as Tabelas 6 e 13, pode-se destacar que:

- Comparando-se as Figuras 44 (a) e (b), indica-se que a região apresentada em (a) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo inferior ao da região (b). Os dados da Tabela 6 apontam que ambas as regiões apresentaram OCP de, aproximadamente, - 580 mV, sendo que o E_{pit} da região (a) mostrou-se menos nobre (- 480 mV) em relação à região (b) (- 410 mV). Desse modo, o comportamento eletroquímico observado encontra-se em concordância com a caracterização superficial.
- Comparando-se as Figuras 44 (d) e (e), indica-se que a região apresentada em (e) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo inferior ao da região (d). Os dados da Tabela 6 apontam que ambas as regiões apresentaram OCP de, aproximadamente, - 610 mV, sendo que o E_{pit} da região (e) mostrou-se menos nobre (- 550 mV) em relação à região (d) (- 520 mV).
- Comparando-se as Figuras 44 (b) e (i), indica-se que apresentaram ataque corrosivo similar. Os dados da Tabela 6 apontam que a região (i) apresentou OCP menos nobre (- 630 mV) em relação à região (b) (- 580 mV). No entanto, o E_{pit} de ambas as regiões situou-se em - 410mV.

Nas Figuras 45, (a) até (c), têm-se micrografias das amostras da liga 7475 ensaiadas em solução eletrolítica de NaCl 1 mM. As micrografias associam-se

às curvas de polarização anódica da Figura 32, de modo que, por exemplo, a Figura 45 (a) se relaciona à curva da Figura 32 (a) e assim sucessivamente. Nesta série de ensaios, as curvas de polarização anódica não apresentaram potencial de pite bem definido.

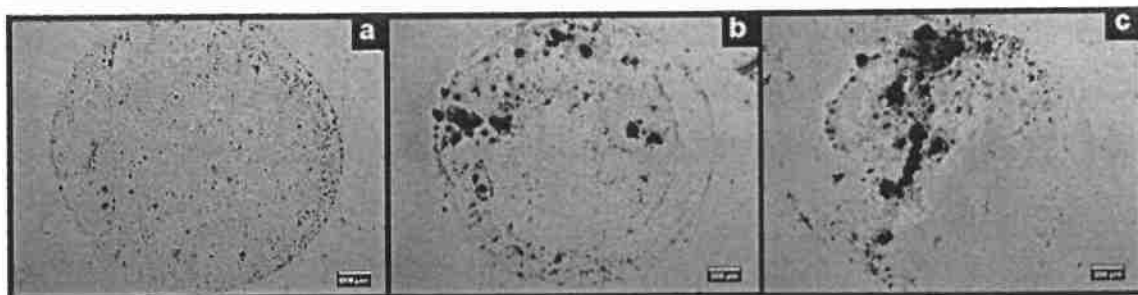


Figura 45 - Micrografias obtidas por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica não apresentaram E_{pit} .
Eletrólito: NaCl 1 mM. Aumento: 50X.

Na Figura 45, os potenciais máximos aos quais cada amostra foi submetida em cada ensaio foram: (a) - 267mV; (b) - 81mV; (c) 204 mV. Indica-se que, à medida que o potencial máximo aumentou, a superfície da amostra polarizada sofreu ataque mais severo. Estas áreas também se mostraram, em geral, mais danificadas que aquelas apresentadas na Figura 44.

Na Tabela 14, comparam-se duas regiões cujas curvas de polarização anódica apresentaram comportamentos diferentes: a região da Figura 45 (a) não apresentou curva com E_{pit} , enquanto que a região da Figura 44 (g) apresentou E_{pit} bem definido em sua curva de polarização. Ambas regiões foram ensaiadas em eletrólito de NaCl 1 mM e polarizadas até potenciais máximos similares.

Tabela 14 - Comparação de duas regiões das Figuras 44 (g) e 45 (a), as quais apresentaram curvas de polarização anódica com e sem E_{pit} , respectivamente.
Eletrólito: 1 mM NaCl.

Região	$E_{máx}$ (mV)	OCP (mV)
Figura 44 (g)	- 269	- 630
Figura 45 (a)	- 267	- 570

A Figura 45 (a) indica uma superfície com ataque corrosivo mais severo em relação à Figura 44 (g), mesmo apresentando um OCP mais nobre. Destaque-se que a curva de polarização anódica da região 45 (a) não apresentou potencial de pite, com grande aumento inicial de densidade de corrente com a sobretensão.

5.3.2. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM

Nas Figuras 46, (a) até (i) têm-se micrografias das amostras ensaiadas em solução eletrolítica de NaCl 10 mM. As micrografias associam-se às curvas de polarização anódica da Figura 33, de modo que, por exemplo, a Figura 46 (a) se relaciona à curva da Figura 33 (a) e assim sucessivamente. Nesta série de ensaios, as curvas de polarização anódica apresentaram potencial de pite bem definido.

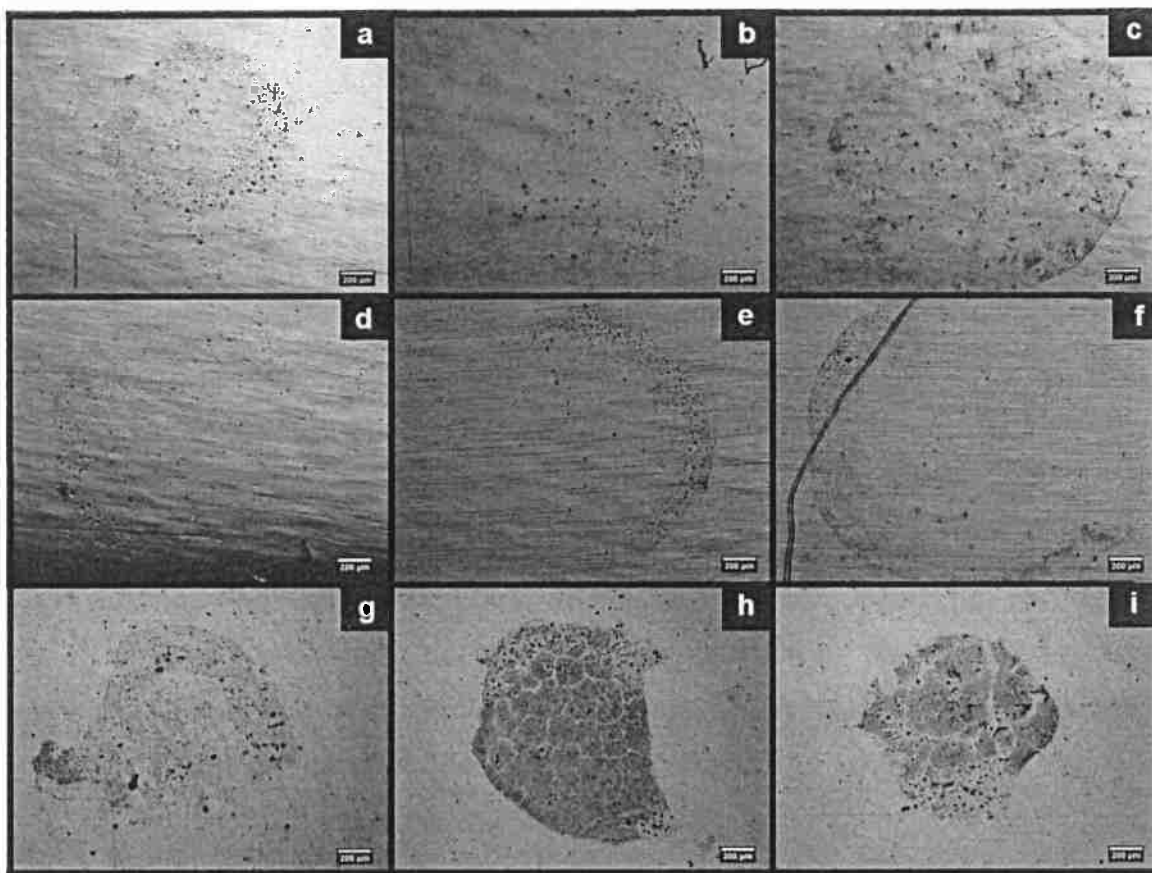


Figura 46 - Micrografias obtidas por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Aumento: 50X..

Na Tabela 15, têm-se os potenciais máximos ao qual cada amostra foi submetida nos ensaios cujas micrografias estão apresentadas nas Figuras 46, (a) até (i).

Tabela 15 - Potenciais máximos ($E_{m\acute{a}x}$) aos quais foram submetidas as amostras em cada ensaio de polarização anódica da Figura 46, (a) até (i).
Eletrólito: NaCl 10 mM.

Ensaio	$E_{m\acute{a}x}$ (mV)
a	- 411
b	- 464
c	- 431
d	- 419
e	- 377
f	- 284
g	- 405
h	- 487
i	- 462

Correlacionando-se as Figuras 33 e 46 e as Tabelas 8 e 15, pode-se destacar que:

- Comparando-se as Figuras 46 (c) e (d), indica-se que a região apresentada em (c) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo inferior ao da região (d). Os dados da Tabela 8 apontam que a região (d) apresentou tanto OCP quanto E_{pit} menos nobres em relação à região (c).
- Comparando-se as Figuras 46 (a) e (g), indica-se que a região apresentada em (a) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo próximo ao da região (g). Os dados da Tabela 8 apontam que a região (a) apresentou tanto OCP quanto E_{pit} menos nobres em relação à região (g).
- Comparando-se as Figuras 46 (b) e (e), indica-se que a região apresentada em (b) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo inferior ao da região (e). Os dados da Tabela 8 apontam que as regiões (b) e (e) apresentaram E_{pit} similares; no entanto, o OCP da região (b) mostrou-se mais nobre que o da região (e).

Nas Figuras 47, (a) até (c), têm-se micrografias das amostras da liga 7475 ensaiadas em solução eletrolítica de NaCl 10 mM. As micrografias se relacionam às curvas de polarização anódica da Figura 34, de modo que, por exemplo, a Figura 47 (a) se relaciona à curva da Figura 34 (a) e assim sucessivamente.

Nesta série de ensaios, as curvas de polarização anódica não apresentaram potencial de pite bem definido.

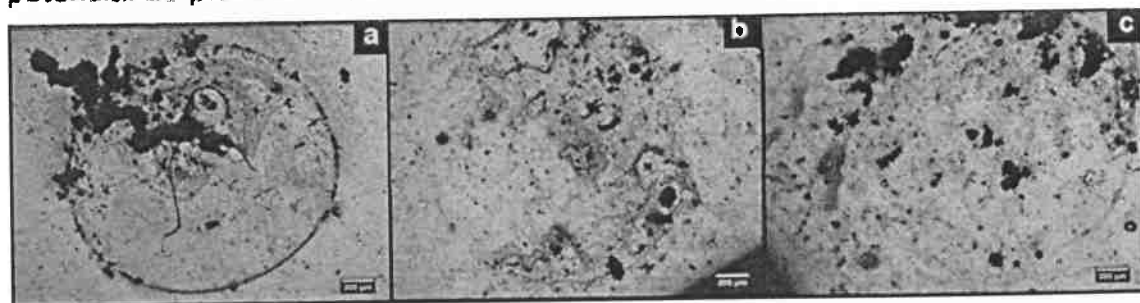


Figura 47 - Micrografias obtida por MO de regiões distintas de amostras da liga 7475, cujas curvas de polarização anódica não apresentaram E_{pit} . Eletrólito: NaCl 10 mM. Aumento: 50X.

Os potenciais máximos aos quais cada amostra foi submetida em cada ensaio foram: (a) 931 mV; (b) 958mV; (c) 1,49V.

As Figuras 47, (a), (b) e (c) apresentam superfícies com severo ataque corrosivo, com a presença de pites maiores em relação às Figuras 46. No entanto, as amostras da Figura 47 foram polarizadas até potenciais máximos bem superiores aos das amostras da Figura 46. Correlacionando-se as Figuras 34 e 47 e a Tabela 9, pode-se destacar que:

- Comparando-se as Figuras 47 (a) e (b), indica-se que a região apresentada em (a) sofreu ataque mais severo, mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo menor que o da região (b). Os dados da Tabela 9 apontam que o OCP da região (b) mostrou-se mais nobre que o da região (a).
- Comparando-se as Figuras 47 (a) e (c), indica-se que a região apresentada em (c) não sofreu ataque substancialmente mais severo que (a), mesmo tendo sido polarizada até um potencial máximo bem maior. Os dados da Tabela 9 apontam que os OCPs de ambas as regiões são similares.

5.3.3. Polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 100 mM

Nas Figuras 42, (a), (b) e (c) têm-se micrografias das amostras da liga 7475 ensaiadas em solução eletrolítica de NaCl 100 mM. As micrografias se relacionam às curvas de polarização anódica da Figura 35, de modo que, por exemplo, a Figura 48 (a) se relaciona à curva da Figura 35 (a) e assim

sucessivamente. Nesta série de ensaios, as curvas de polarização anódicas não apresentaram potencial de pite bem definido.

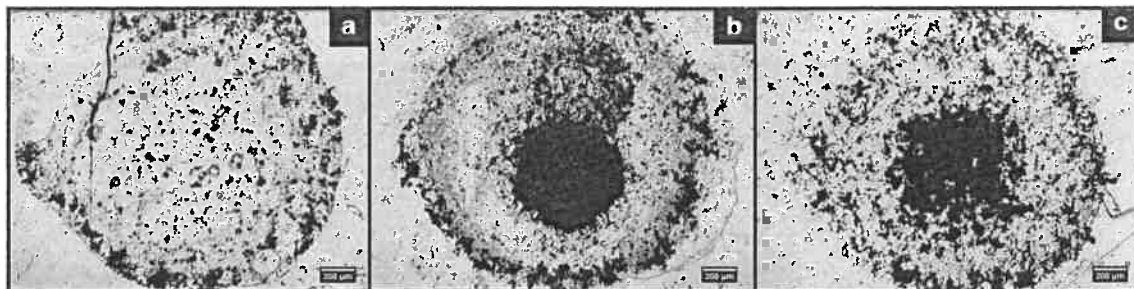


Figura 48 - Micrografias obtidas por MO da liga 7475 após realização de ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 100 mM. Aumento: 50X.

Os potenciais máximos aos quais cada amostra foi submetida em cada ensaio foram: (a) - 40 mV; (b) 1350 mV; (c) - 304 mV. Indica-se que, à medida que o potencial máximo aumentou, a superfície da amostra polarizada sofreu ataque mais severo. De modo geral, o eletrólito de NaCl 100 mM mostrou-se bastante agressivo em relação à liga 7475.

5.3.4. Caracterização de área superficial da liga 7475

Nas Figuras 49, (a) e (b), têm-se micrografias de um ponto ensaiado de uma amostra da liga 7475, antes e após a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.

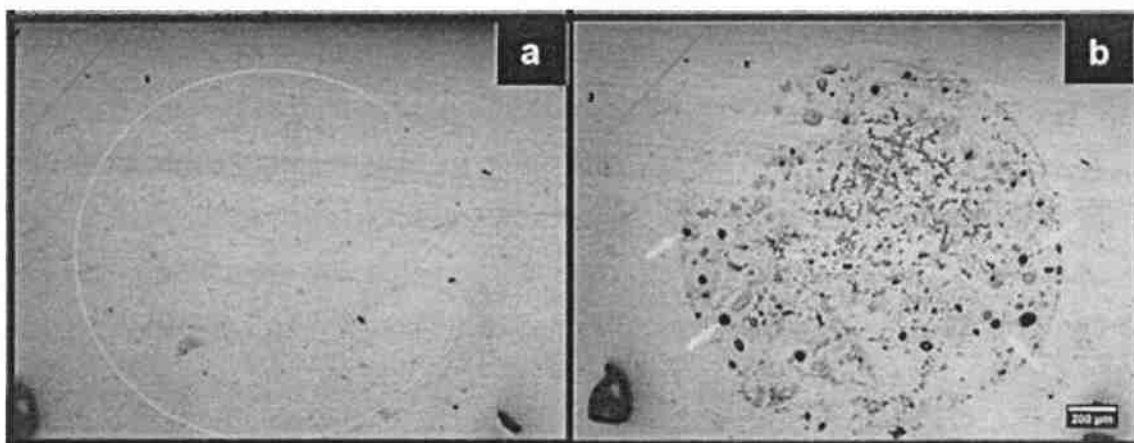


Figura 49 – Micrografias obtidas por MO: em (a) tem-se a região pré-ensaio, em (b) a mesma região após o ensaio em eletrólito de NaCl 10 mM. O círculo em (a) indica a posição da gota. As setas em (b) indicam pites formados. Liga: 7475. Aumento: 50X.

Nas Figuras 44, (a) até f, têm-se micrografias dos pontos na condição anterior à realização de seis ensaios. Buscou-se a realização de um

levantamento qualitativo das partículas mais grosseiras de precipitados intermetálicos.

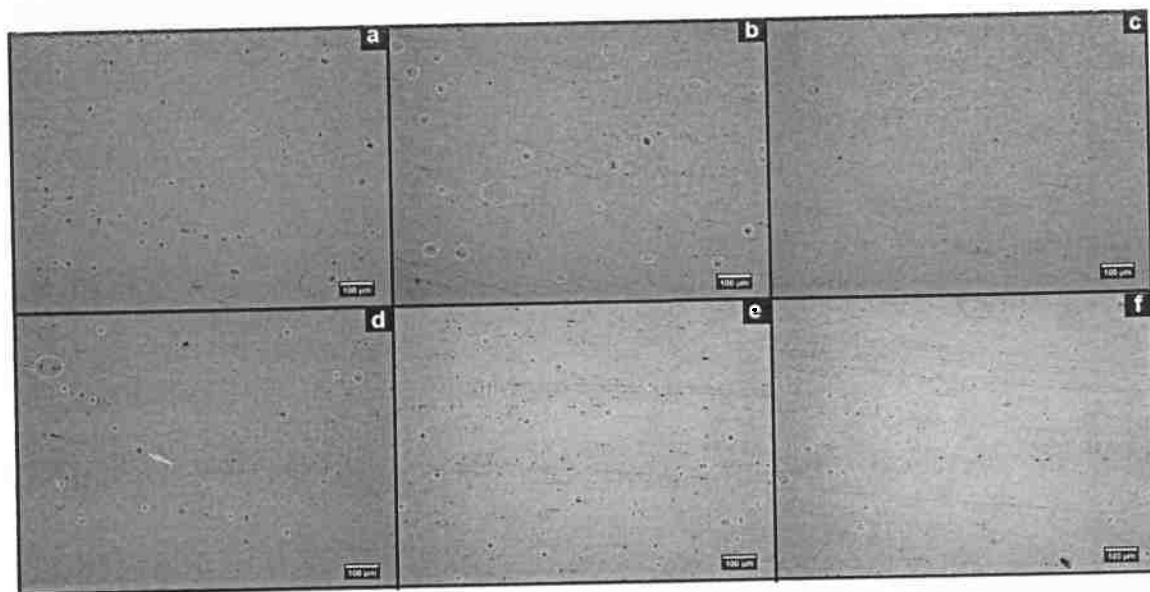


Figura 50 – Micrografias obtidas por MO: pontos pré-ensaio de polarização anódica para ensaios (a) até (f). Os círculos indicam os locais em que se indica a presença de partículas mais grosseiras de intermetálicos. Liga: 7475. Aumento: 100X.

Os círculos presentes nas micrografias da Figura 50 indicam partículas mais grosseiras de intermetálicos, as quais podem ser visualizadas com aumentos menores.

Analisando-se a sequência de micrografias da Figura 50, percebeu-se que algumas apresentam microestrutura com uma quantidade aparentemente menor de precipitados mais grosseiros, como é o caso de (b) e (c).

Nas Figura 51 (a) e (b) destacam-se duas microestruturas que aparentam possuir quantidades diferentes de IMs mais grosseiras. As essas microestruturas estão associadas os respectivos ensaios de polarização anódica das Figuras 52 (c) e (d).

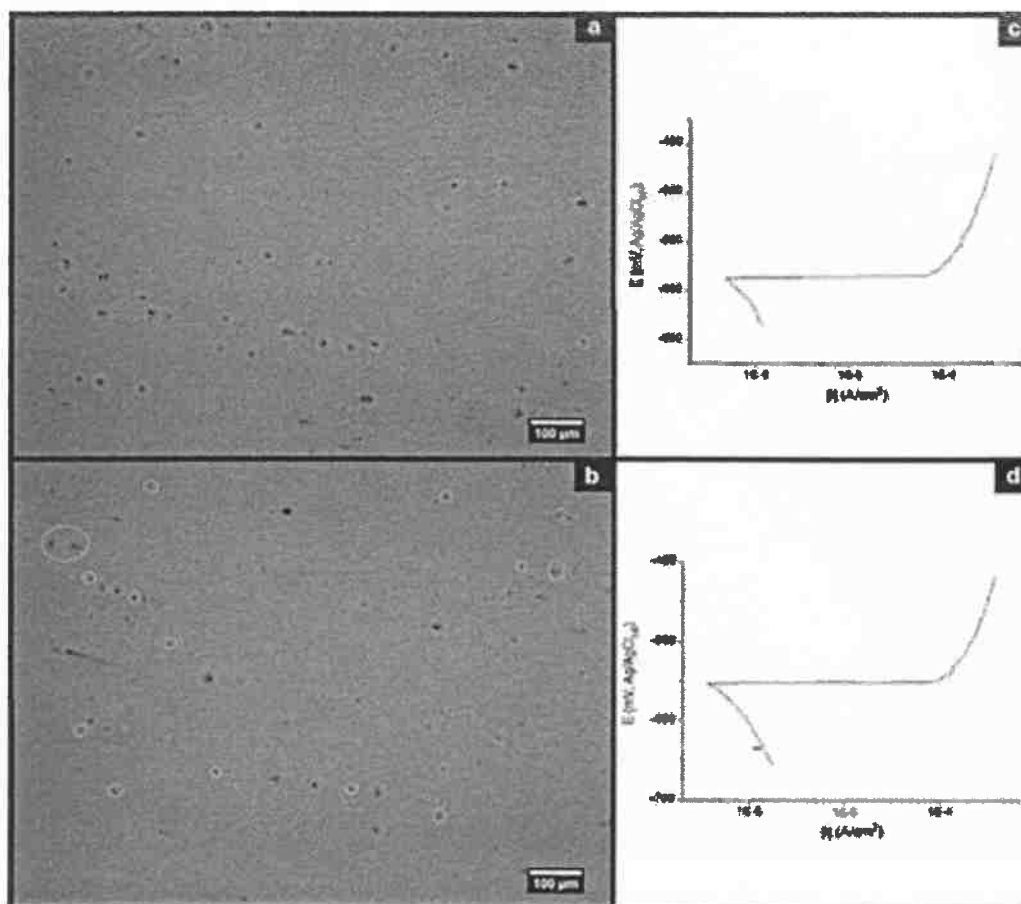


Figura 51 – Micrografias obtidas por MO em dois pontos pré-ensaio de polarização anódica: (a) e (b). Em (c) e (d) tem-se as curvas de polarização de (a) e (b), respectivamente. Círculos indicam IMs maiores. Eletrólito: NaCl 10 mM Liga: 7475. Aumento: 100X.

Indicou-se que à microestrutura que aparentava uma maior quantidade de precipitados grosseiros está associado um valor de OCP mais baixo (cerca de - 590 mV) em relação à microestrutura que aparentava possuir menor quantidade dessas partículas grosseiras (cerca de - 550 mV).

5.4. Microscopia eletrônica da varredura (MEV/EDS)

5.4.1. Caracterização de área superficial da liga 7475

As Figuras 58 a 60 apresentam micrografias, obtidas por MEV, da superfície de uma amostra, marcada por uma grade de endentações, da liga 7475 após ensaio de polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM.

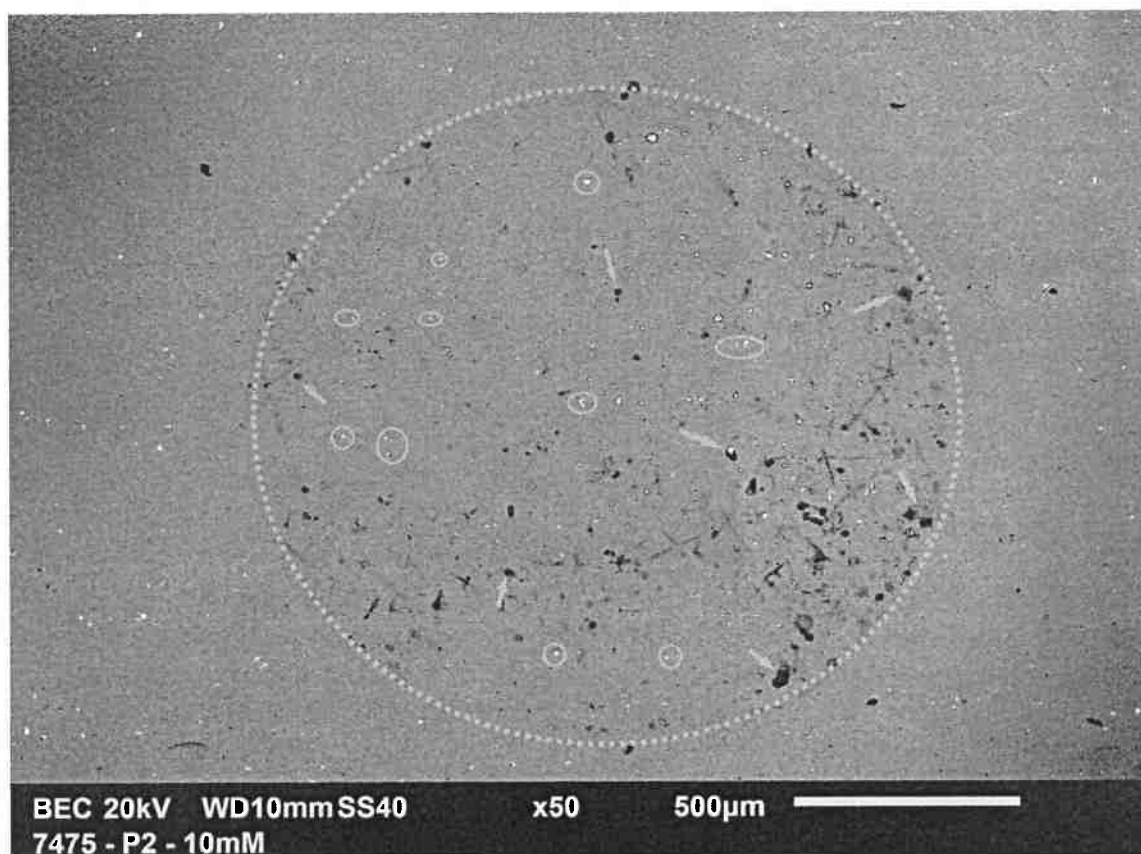


Figura 52 - Micrografia obtida por MEV da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. Taxa de Varredura: 1,0 mV/s. Círculo grande pontilhado indica a área da gota, as setas indicam os pites formados, os círculos pequenos indicam IMs.

À Figura 58 estão relacionadas a curva de polarização anódica da Figura 38 (b) e micrografia obtida por MO da Figura 50 (b). A região apresentou OCP de - 600 mV e foi polarizada até um $E_{\text{máx}}$ de - 477 mV. Houve formação de pites maiores na borda direita da gota. A superfície apresentou, ainda, diversas partículas IMs que, aparentemente, não sofreram ataque corrosivo.

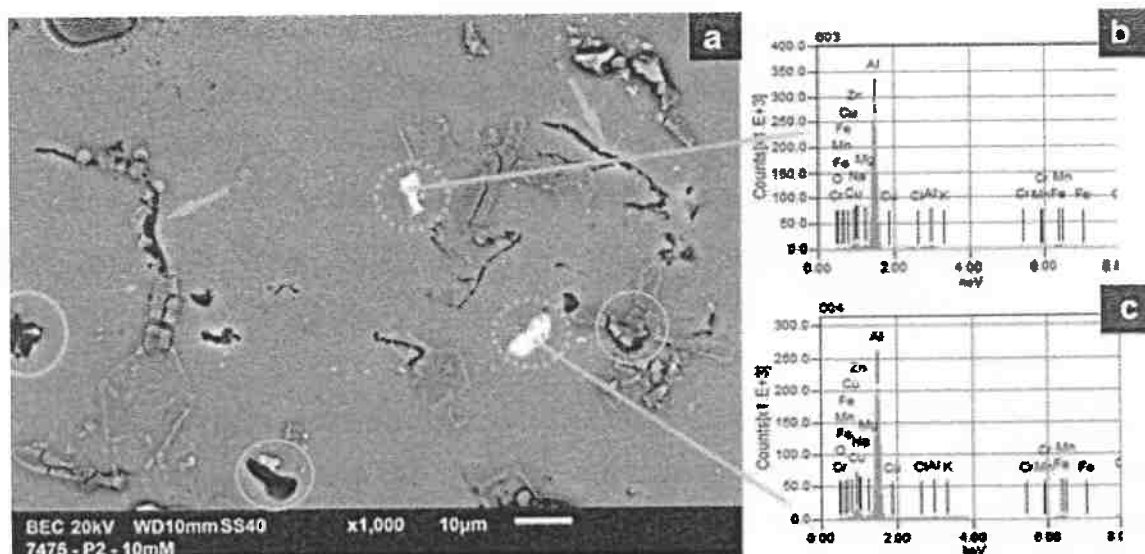


Figura 53 - Micrografia obtida por MEV de área da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica em solução de 10 mM (a). Espectros EDS das partículas em destaque (c) e (d). Setas indicam ataque intergranular, círculos cheios indicam pites, círculo pontilhados indicam IMs.

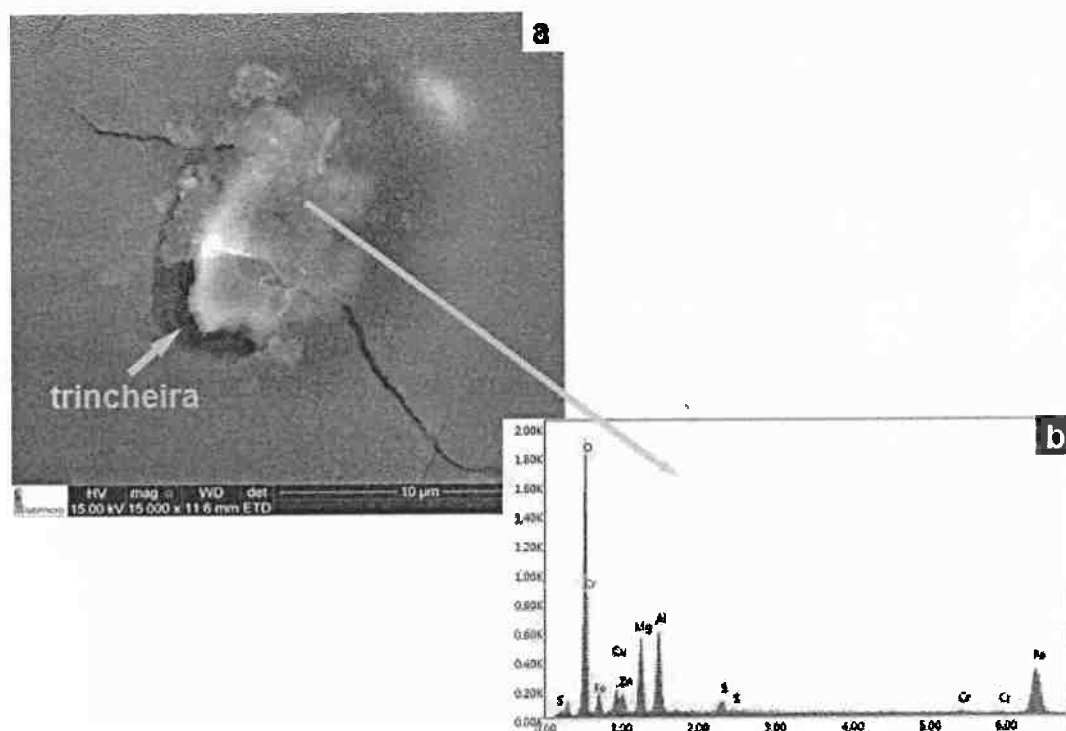


Figura 54 - Micrografia obtida por MEV de área da superfície da liga 7475 após ensaio de polarização anódica em solução de 10 mM (a). Espectro EDS (b). Seta aponta trincheira em volta do IM.

Notou-se que a microestrutura apresentou intermetálicos que não sofreram ataque aparente, assim como corrosão por pites e ataque intergranular. À medida em que há crescimento de pites, pode haver desenvolvimento de

corrosão intergranular, a qual pode ser considerada um tipo especial de corrosão de pites, ocorrendo preferencialmente nos contornos de grão (ZHANG; FRANKEL, 2003).

A Figura 60 (a) indica que a matriz sofreu dissolução em volta da partícula IM, gerando uma microfresta ou uma trincheira e caracterizando o comportamento catódico do composto intermetálico.

5.4.2. Caracterização da superfície da solda FSW da liga 2024

As Figuras 61 a 63 apresentam micrografias, obtidas por MEV, da superfície da solda FSW da liga 2024 após ensaio de polarização anódica em solução eletrolítica de NaCl 10 mM. A Figura 61 apresenta superfície do metal base (BM), liga 2024, da solda FSW.

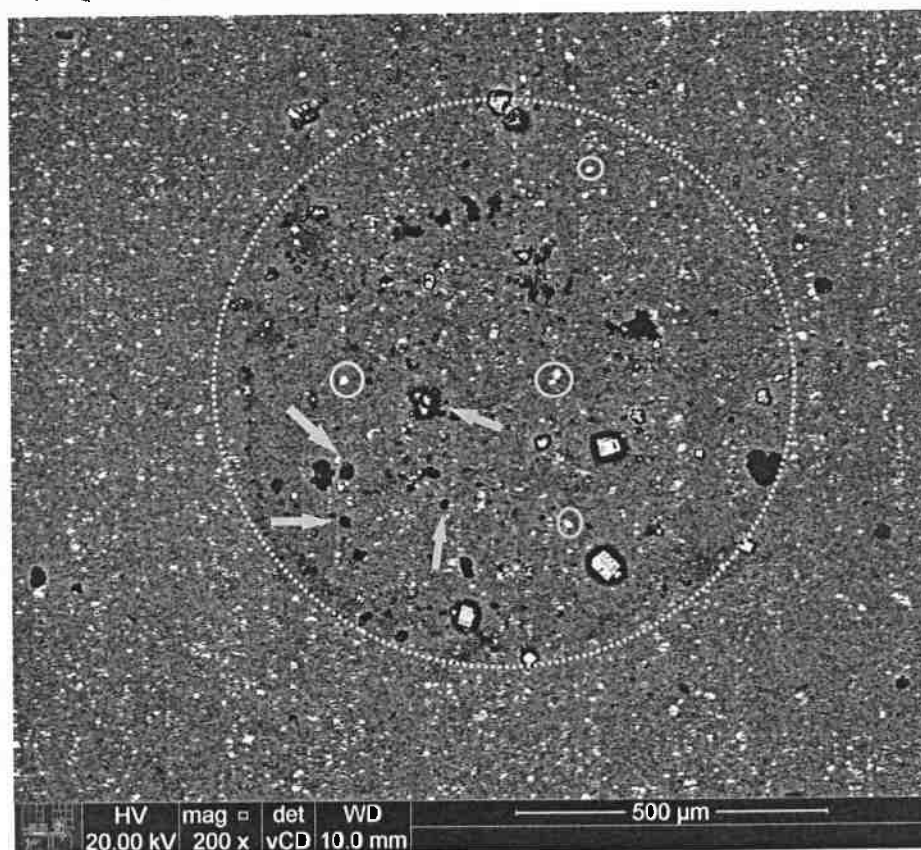


Figura 55 - Micrografia obtida por MEV do BM da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. Círculo pontilhado indica área da gota. Setas indicam ataque corrosivo por pites, os círculos pequenos indicam IMs.

À Figura 61 está associada a curva de polarização da Figura 40 (c). As setas indicam ataque corrosivo por pites, os círculos pequenos indicam precipitados aparentemente inalterados. O círculo pontilhado maior demarca a

região aproximada da gota. A região apresentou OCP de - 450 mV e foi polarizada até um $E_{\text{máx}}$ de - 311 mV.

A Figura 62 apresenta a superfície da zona misturada (SZ) da solda FSW. Em (b) a seta indica um IM, ao redor da qual a matriz sofreu dissolução, sugerindo que a partícula é catódica.

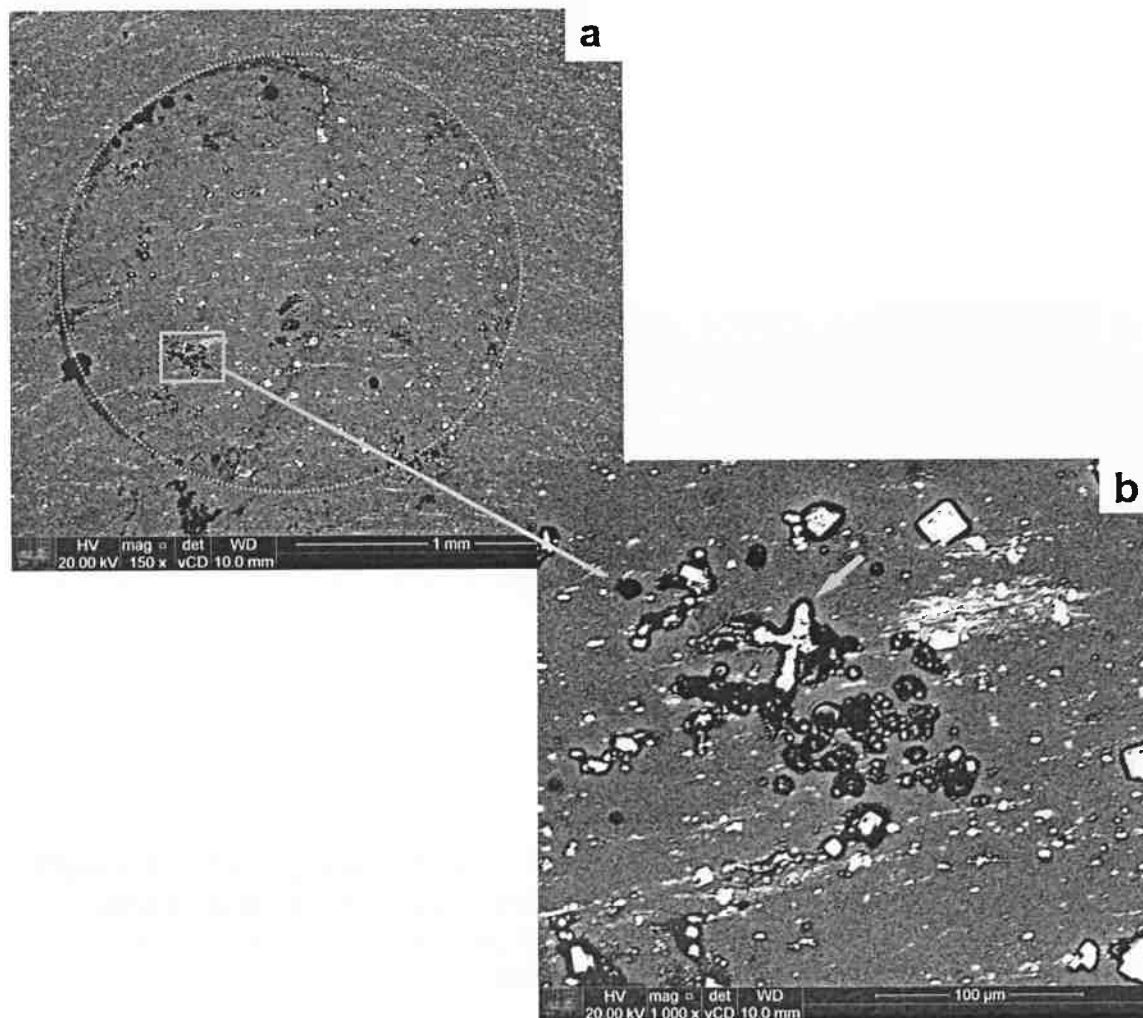


Figura 56 - Micrografia obtida por MEV da SZ da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. O círculo pontilhado em (a) indica a região aproximada da gota. Em (b) tem-se a magnificação da região no interior do quadrado de (a).

À Figura 62 está associada a curva de polarização da Figura 39 (c). A região apresentou OCP de - 505 mV e foi polarizada até um $E_{\text{máx}}$ de - 421 mV.

A Figura 63 apresenta a zona termomecanicamente afetada (TMAZ-A) da solda FSW. O círculo pontilhado em (a) indica a região aproximada da gota. Em (b) tem-se a magnificação da região no interior do quadrado de (a), as setas

apontam IMs que, aparentemente, não sofreram dissolução, os círculos indicam áreas onde houve dissolução da matriz.

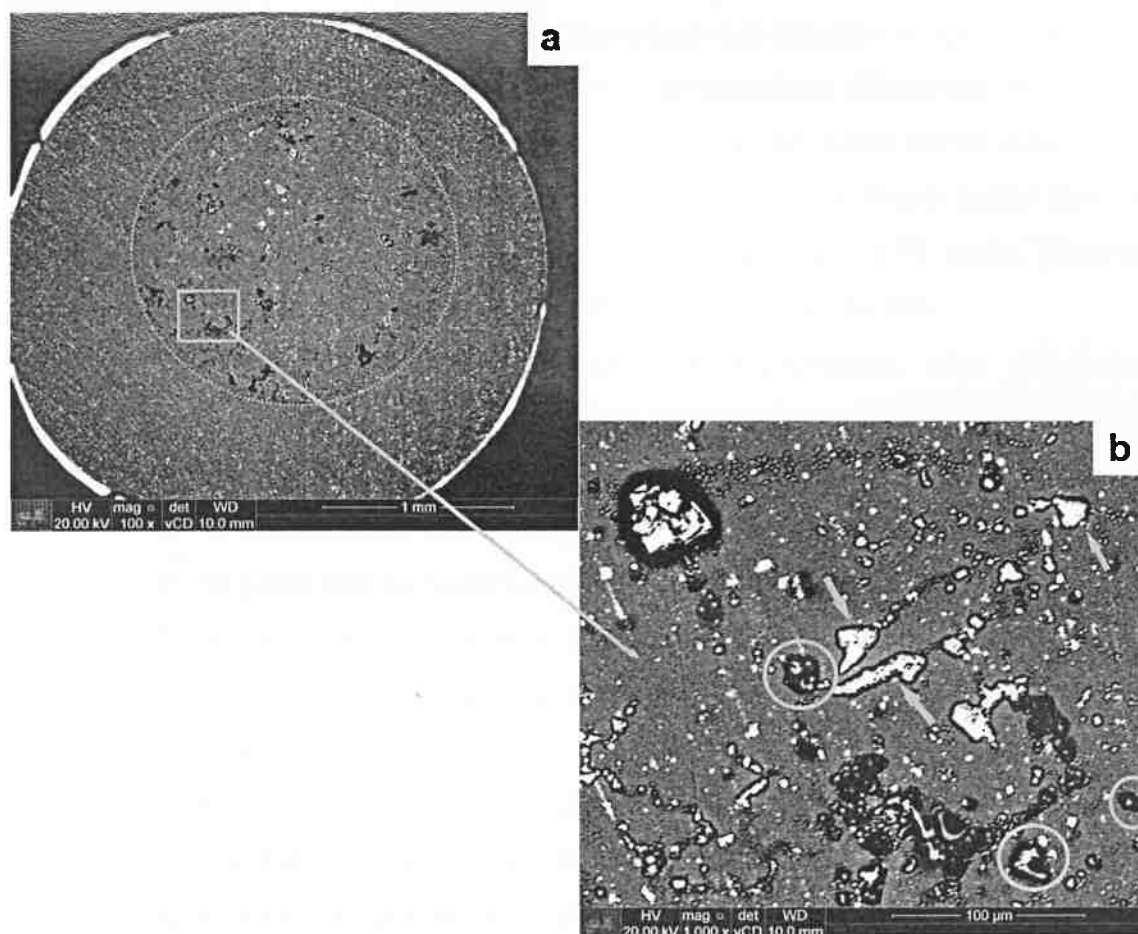


Figura 57 - Micrografia obtida por MEV da TMAZ da solda FSW da liga 2024, após ensaio de polarização anódica. Eletrólito: NaCl 10 mM. O círculo pontilhado em (a) indica a região aproximada da gota. Em (b), as setas apontam IMs.

À Figura 63 está associada a curva de polarização da Figura 41 (b). A região apresentou OCP de - 495 mV, E_{pit} de - 440 mV e foi polarizada até um $E_{máx}$ de - 378 mV.

6. CONCLUSÃO

A análise microestrutural por MEV/EDS confirmou que a liga 7475 apresenta uma microestrutura menos complexa em relação à liga 2024. Além disso, observou-se que as partículas IMs apresentam diferentes tamanhos, morfologias e composições, sendo que a composição pode variar mesmo no interior de uma mesma partícula. Essas informações permitiram supor que, ao se analisar diferentes pontos de uma amostra da liga 7475, seria possível encontrar regiões com variação na densidade e tamanho de IMs.

Ensaaios preliminares de validação da microcélula, com diferentes concentrações de NaCl, indicaram que, com o aumento da concentração de íons cloreto no eletrólito, para a liga 7475:

1. O potencial de corrosão torna-se menos nobre.
2. O potencial de quebra do filme passivo diminui.
3. A densidade de corrente de corrosão tende a aumentar.

Observações por microscopia óptica em uma amostra da liga 7475, marcada por endentações, e sua associação a ensaios eletroquímicos permitiram supor que a microcélula é capaz de detectar diferenças microestruturais relacionadas à quantidade de intermetálicos. Além disso, curvas de polarização anódica apresentaram potencial de pite bem definido, mostrando que o dispositivo pode ser utilizado para a determinação da resistência à corrosão localizada de ligas de alumínio.

Os ensaios realizados na solda da liga 2024 indicaram ainda a influência do processo de soldagem na resistência à corrosão. Os potenciais apresentados na junta soldada foram menos nobres quando comparados ao metal base. Os ensaios de polarização indicaram atividade eletroquímica mais elevada e menores potenciais de corrosão na zona misturada em relação ao metal base.

Assim, os resultados indicaram que a microcélula pode ser útil no estudo da corrosão de ligas de alumínio.

BIBLIOGRAFIA

ABREU, C. P. **Caracterização da reatividade das ligas alumínio AA2024-T3 e AA7475-T651 soldadas por fricção (FSW)**. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2016.

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. Dissertação de Mestrado. Poli. 1999.

AL-RUBAIE K.; BARROSO E. K. L.; GODEFROID L. B. Fatigue crack growth analysis of pre-strained 7475-T7351 aluminum alloy. **International Journal of Fatigue**, Vol. 28, p. 934-942, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**, vol. 2, 10th ed, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International. United States, 1992, p. 17-207.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**, vol. 13A, 10th ed, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. United States, 1992, p. 1783-1785.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **ASM Specialty Handbook: Aluminium and Aluminium Alloys**. ASM International. United States, 1993, p. 59-83.

ANDREATTA, F. **Local Electrochemical Behavior of 7xxx Aluminium Alloys**. Pasmans Offsetdrukkerij. Netherlands, 2004, p. 1-199.

ANDREATTA F.; FEDRIZZI L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, Vol. 203, 2016, p. 337-349.

BADAWY W. A.; AL-KHARAFI F. M, EL-AZAB A. S. Electrochemical behavior and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. **Corrosion Science**, Vol. 41, 1999, p. 709-727.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminium Alloys: An Experimental Survey and Discussion. **Journal of The Electrochemical Society**, Vol. 152, p. B140-B151.

BIRBILIS N.; CAVANAUGH M. K.; BUCHHEIT R. G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminium alloy 7075-T651. **Corrosion Science**, Vol. 48, p. 4202-4215, 2006.

BLANC C.; FREULON A.; LAFONT M. C.; KIHN Y, MANKOWSKI G. Modelling the corrosion behavior of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys. **Corrosion Science**, Vol. 48, p. 3838-3851, 2006.

- BOAG A., TAYLOR R. J., MUSTER T.H., GOODMAN N., MCCULLOCH D., RYAN C., ROUT B., JAMIESON D., HUGUES A.E. Stable Pit Formation on AA2024-T3 in a NaCl Environment. **Corrosion Science**, vol. 52, 2010, p. 90-103.
- BRETT C. M. A.; GOMES I. A. R.; J. P. S. MARTINS. The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media: the effect of inhibitor anions. **Corrosion Science**, Vol. 36, 1994, p. 915-925.
- BUGARIN, A. F. S. **Estudo da Reistência à Corrosão das Ligas de Alumínio 2024-T3 e 7475-T651 Soldadas por Fricção e Mistura (FSW)**. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2017.
- BURLEIGH T. D. Corrosion of Aluminium and Its Alloys. **Handbook of Aluminium**, vol. 2. United States, 2003, p. 421-463.
- BURSTEIN G. T.; LIU C.; SOUTO R. M.; VINES S. P. Origins of pitting corrosion. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, Vol. 39, p. 25-30, 2004.
- DE ASSIS, C. M. **Estudo do comportamento de corrosão de ligas de alumínio soldadas por fricção (FSW) utilizando técnicas eletroquímicas globais e locais**. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP. São Paulo, 2017.
- CHEN Z.; SHENGXI LI S.; HIHARA L. H. **Microstructure, mechanical properties and corrosion of friction stir welded 6061 Aluminum Alloy**. University of Hawaii. Honolulu, 2015.
- CORVO F.; MINOTAS J.; DELGADO J.; ARROYAVE C. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime. **Corrosion Science**, Vol. 47, 2005, p. 883–892.
- DONATUS U. Corrosion Behaviour of Friction Stir Welded Aluminium Alloys: Unpredictability and Protection. **Research & Development in Material Science**. 2017, p. 1-3.
- DONATUS U.; THOMPSON G. E.; OMOTOYINBO J. A.; ALANEME K. K.; S. ARIBO S.; AGBABIAKA O. G. Corrosion pathways in aluminium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 27, 2017, p. 55-62.
- FERRARI, J. V. **Estudo da Corrosão Localizada da Liga de Alumínio 7475-T761 por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Global e Local em**

Meio de Sulfato de Sódio. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 2011.

FRANKEL G. S.; SRIDHAR N. Understanding localizes corrosion. **Materials Today**, Vol. 11, 2008, p. 39-44.

HUANG I. W.; HURLEY B.L.; YANG F.; BUCHHEIT R. G. Dependence on Temperature, pH, and Cl⁻ in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. **Electrochimica Acta**, Vol. 199, 2016, p. 242–253.

IDRAC J., MANKOWSKI G., THOMPSON G., SKELDON P., KIHN Y., BLANC C. Galvanic Corrosion of Aluminium-Copper Alloys. **Electrochimica Acta**, vol. 52, 2007, p. 7626-7633.

JARIYABOON M.; DAVENPORT A.J.; AMBAT R.; CONNOLLY B. J.; WILLIAMS S. W.; PRICE D. A. The effect of welding parameters on the corrosion behavior of friction stir welded AA2024-T351. **Corrosion Science**, vol. 49, p. 877-909, 2007.

KELLY R. G., SCULLY J. R., SHOESMITH D. W., BUCHHEIT R. G. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. Taylor & Francis Group. United States, 2003, p. 55-73.

LOHRENGEL, M. M. Electrochemical capillary cells. **Corrosion Engineering Science and Technology**, Vol. 39, p. 53-58, 2004.

LUMLEY, R. **Fundamentals of aluminium metallurgy**. Woodhead Publishing. United Kingdom, 2011, p. 1-19.

MAHADEVAN H.; RAMACHANDRAN T. R. Recent trends in alumina and aluminium production technology. **Bulletin of Materials Science**, Vol. 19, p. 905-920, 1996.

MARCUS P.; MAURICE V.; STREHBLOW H.-H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, Vol. 50, 2008, p. 2698–2704.

MISHRA, R. S.; MA Z. Y. Friction Stir Welding and Processing. **Materials Science and Engineering**, Vol. 50, p. 1-78, 2005.

PAGLIA C. S.; BUCHHEIT R. G. A look in the corrosion of aluminum alloy friction stir welds. **Scripta Materialia**, Vol. 58, 2008, p. 383-387.

- PATIL, H. S.; SOMAN S. N. Corrosion Behaviour of Friction Stir Welded Aluminium Alloys AA6082-T6. **American Journal of Materials Engineering and Technology**, Vol. 2, 2014, p. 29-33.
- PORTELLA K. F.; PIAZZA F.; INONE P. C.; RIBEIRO JR S.; CABUSSÚ M. S.; CERQUEIRA D. P.; CHAVES C. S. S. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. **Química Nova**, Vol. 31, 2008.
- PROTON V.; ALEXIS J.; ANDRIEU E.; BLANC C.; DELFOSSE J.; LACROIX L.; ODEMER G. Influence of Post-Welding Heat Treatment on the Corrosion Behavior of a 2050-T3 Aluminum-Copper-Lithium Alloy Friction Stir Welding Joint. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 158, 2011, p. C139-C147.
- QUEIROZ, F. M. **Estudo do Comportamento de Corrosão dos Intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por Meio de Técnicas de Microscopia Associadas a Técnicas Eletroquímicas**. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2008.
- SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. **Corrosion Science**, Vol. 90, 2015, p. 5-22.
- SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. CRC Press Taylor & Francis Group. United States of America, 2010.
- STARKE JR E. A., STALEY J. T. Application of Modern Aluminium Alloys to Aircraft. **Prog. Aerospace**, Vol. 32, p. 131-172, 1996.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting corrosion of aluminium. **Corrosion Science**, Vol. 41, p. 1743-1767, 1999.
- TIAN W.; LI S.; WANG B.; LIU J.; YU M. Pitting corrosion of naturally aged AA7075 aluminium alloys with bimodal grain size. **Corrosion Science**, vol. 113, p. 1-16, 2016, p. 1-10.
- TOUZANI, R.; RAPPAZ J. **Mathematical Models for Eddy Currents and Magnetostatics**. Springer, Netherlands, 2014, p. 271-290.
- THREADGILL P. L. Terminology in friction stir welding. **Science and Technology of Welding and Joining**, 2007, p. 357-360.
- THREADGILL P. L.; LEONARD A. J.; SHERCLIFF H. R.; WITHERS P. J. Friction stir welding of aluminium alloys. **International Materials Reviews**, 2009, 49-93.

VAN GHEEM E.; VEREECKEN J.; LE PEN C. Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, Vol. 32, 2002, p. 1193–1200.

WANG J.; ZHANG B.; WU B.; MA X. L. Size-dependent role of S phase in pitting initiation of 2024Al alloy. **Corrosion Science**, Vol. 105, 2016, p. 183-189.

WEI R. P.; LIAO C.; GAO M. A Transmission Electron Microscopy Study of Constituent-Particle-Induced Corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 Aluminium Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 29, p. 1153-1160, 1998.

WEST, J. M. **Basic Corrosion and Oxidation**, 2nd ed. Ellis Horwood Limited. England, 1986, p. 16-20

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo – EDUSP. São Paulo, 2003, p. 14-80.

ZHANG X.; LIU B.; ZHOU X.; WANG J.; LUO C.; SUN Z.; TANG Z.; LU F. Corrosion Behavior of Friction Stir Welded 2A97 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion**, Vol. 3, 2017, p. 988-997.

ZHANG W.; FRANKEL G. S. Transition between pitting and intergranular corrosion in AA2024. **Electrochimica Acta**, Vol. 48, p. 1993-1210, 2003.