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

**Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e no
comportamento de corrosão da liga AA2198**

JOÃO VICTOR DE SOUSA ARAUJO

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

**Orientador:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2019**

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

**Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e no
comportamento de corrosão da liga AA2198**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

JOÃO VICTOR DE SOUSA ARAUJO

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2019**

Fonte de Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [169569/2017-9] e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) [2013/13235-6]

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

ARAUJO, J. V. d. S. . ***Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198***. 2019. 120 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Araujo, João Victor de Sousa

Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198 / João Victor de Sousa Araujo; orientadora Isolda Costa. -- São Paulo, 2019. 120 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Tratamentos Termomecânicos. 2. Ligas Al-Cu-Li. 3. Corrosão Localizada Severa (CLS). 4. Técnicas Eletroquímicas. 5. Técnica de Varredura do Eletrodo Vibratório (SVET).. I. Costa, Isolda , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: João Victor de Sousa Araujo

Título: Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Data: 08/11/2019

Banca examinadora

Profa. Dra.: Isolda Costa

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Idalina Vieira Aoki

Instituição: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica - USP

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Marina Magnani

Instituição: Instituto de Química - Unesp

Julgamento: Aprovado

***À minha família que esteve ao meu lado até o fim desta dissertação. João
Bosco (meu pai), Marlene (minha mãe), Mayara (minha linda irmã) e claro
minha Vó Maria que mesmo não entendendo o que eu fazia sempre orou por
mim incondicionalmente: AMO TODOS VOCÊS!***

AGRADECIMENTOS

Confesso que esta é umas das partes mais difíceis de escrever, contudo a mais prazerosa. Nestas páginas cito cada pessoa que diretamente ou indiretamente contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho, e eu espero não ter esquecido ninguém que me ajudou nesta caminhada.

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado forças para não desistir em nenhum momento, além de me abençoar durante toda minha jornada como estudante nos meus sonhos, planos e metas. Ao Senhor minha eterna gratidão!

À minha querida orientadora Dra. Isolda Costa pela oportunidade que me concedeu de fazer pesquisa no laboratório de corrosão. Além dos conselhos dados durante nossas reuniões às broncas e os ensinamentos, e por ser modelo e exemplo de pesquisadora. A senhora é fantástica!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa [169569/2017-9] concedida durante a pesquisa.

À FAPESP (processo 2013/13235-6) pelo auxílio financeiro ao trabalho.

Aos meus pais João Bosco e Marlene que sempre estiveram ao meu lado em todos meus sonhos, obrigado por me apoiar nos meus planos e pelos conselhos que sempre me motivaram a alcançar minhas metas.

À minha irmã Mayara que mesmo não compreendendo muito bem minha pesquisa me ajudou sempre que solicitado com muito carinho e atenção.

À minha amiga de graduação Denise Bento Cordeiro, que alguns anos atrás me apresentou a Dra. Isolda Costa com quem tive o prazer de trabalhar.

À minha amiga Natália Bassan e sua família, amigos que Deus colocou em minha vida. Obrigado pelas risadas e momentos de descontração, amo vocês.

À minha amiga Aline Rojas, que me ajudou com o inglês sempre que solicitado. Mesmo estando longe está sempre presente em minha vida.

Às minhas amigas doutorandas: Caruline Machado e Mariana Xavier Milagre. Obrigado pela ajuda durante minha pesquisa, pelos momentos de muitas risadas, passeios e os bons cafés na copa.

À mestranda Bárbara Victoria Viveiros pela a ajuda nas realizações das medidas de SVET e as muitas caronas dadas até o portão três, além das risadas e palhaçadas.

À doutoranda Aline Bulgarin pela ajuda nas análises dos dados de EIS além das conversas e conselhos sobre a pesquisa.

Ao Dr. Uyime Donatus por toda ajuda dada durante a escrita dos meus artigos, além dos conselhos e sugestões que sempre me motivaram a fazer um bom trabalho.

À Dra. Rejane Pereira da Silva pela realização das medidas de SECM, pela colaboração nos artigos e pelos momentos de muita risada e festa na copa.

Ao casal de pesquisadores Dr. Antônio e Dra. Stela Fernandes que me trataram como um filho e sempre me ajudaram em tudo, dentro e fora da pesquisa.

Ao Olandir técnico do laboratório de corrosão pelas análises de DSC e as boas conversas.

Ao Raphael técnico do laboratório de mecânica da escola Politécnica pelas análises de SEM-EDS.

À Dra. Fernanda Martins Queiroz uma grande amiga que me ajudou desde a iniciação científica e esteve sempre presente perguntando como as coisas estavam e me motivando a nunca perder o foco, além dos passeios paralelos na Avenida Paulista que sempre terminavam com muitas risadas.

À Dra. Maysa Terada pelas caronas dadas até o metrô Butantã e pelas ajudas nas micrografias e as muitas risadas.

À Dra. Lusinete Pereira Barbosa pelas broncas, risadas e brincadeiras. Além das muitas caronas dadas até o portão três.

À técnica do laboratório de síntese de materiais cerâmicos: Sandra. Mesmo não fazendo parte do mesmo grupo de pesquisa criamos uma grande amizade.

À mestrandia Sueli de Andrade Virginio do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo, pelas conversas e os ótimos almoços.

À secretária do CCTM Elizabeth ou simplesmente “Beth” que sempre me ajudou quando solicitado com muito entusiasmo e alegria.

À Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori do instituto de física pelas análises de SPKFM, e pelas ótimas aulas de microscopia de força atômica. Cursar a sua disciplina foi algo inesquecível.

À Profa. Nívia Maria Rodrigues Fernandes Marcello da FFLCH pelas ótimas aulas de inglês para escrita acadêmica.

À Dra. Idalina Vieira Aoki por fazer parte da minha banca. Suas sugestões durante a fase final do trabalho contribuíram ainda mais para que eu melhorasse como pesquisador.

À Dra. Marina Magnani por ter aceito fazer parte da avaliação final deste trabalho.

À Dra. Eliana Navarro Mucillo que durante a disciplina de redação científica me incentivou a não desistir de escrever os meus artigos científicos e me ajudou a entender como funciona a escrita acadêmica.

As amigas que criei durante o curso das matérias obrigatórias: Ana Paula Nunes, Bruna Cortez, Bianca Negrão e Monise Brito. Obrigado pelas risadas, conselhos e os grandes momentos de descontração na Avenida Paulista. Tenho por vocês um grande carinho!

A todos os outros alunos do laboratório de corrosão que diretamente ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Por fim, aos amigos da Paroquia Nossa Senhora Aparecida. Em especial: Dona Ana Vicência, Clarisse Gonçalves e Luciana Batista que sempre estiveram ao meu lado nas orações e me ajudaram espiritualmente a nunca desistir.

OBRIGADO A TODOS!

***“...fui eu que se fechou no muro e se guardou lá fora,
fui eu que num esforço se guardou na indiferença...”***
Trecho da música Manhãs de Setembro, RCA Victor (1973)
(Vanusa/Mario Campanha)

RESUMO

ARAUJO, João Victor de Sousa. **INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS NA MICROESTRUTURA E NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA AA2198**. 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear- Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN/CNEN. São Paulo.

Ligas Al-Cu-Li têm mostrado grandes vantagens em relação às ligas convencionais de Al-Cu-Mg usadas na indústria aeroespacial, devido à suas excelentes propriedades, como alta resistência à fadiga e baixa densidade. As propriedades mecânicas destas ligas dependem de sua microestrutura, e esta, por sua vez, dos tratamentos termomecânicos aos quais as ligas são submetidas durante o processo de fabricação. Neste estudo, os efeitos de três tratamentos termomecânicos, T3 (deformação em uma direção e envelhecimento natural), T8 (deformação em uma direção e envelhecimento artificial) e T851 (deformação em duas direções e envelhecimento artificial), na resistência à corrosão da liga 2198, foram avaliados por ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos, em soluções contendo íons cloreto (Cl^-). A fase T1 (Al_2CuLi) é a principal responsável pelo endurecimento desta liga. A presença deste precipitado foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microdureza e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados de análises de microestrutura e microdureza mostraram diferenças para as ligas submetidas aos três tratamentos. As ligas submetida aos tratamentos T8 e T851 mostraram maior densidade de fase T1 em relação ao tratamento T3. Esta fase é eletroquimicamente mais ativa do que a matriz de alumínio e, quando exposta a meios corrosivos, resulta em corrosão localizada severa (CLS), proveniente de ataque cristalográfico. A CLS tem como principal característica a evolução de gás hidrogênio, o que foi confirmado pelos ensaios de visualização em gel e de microscopia eletroquímica de varredura (SECM). Por outro lado, a liga 2198-T3 apresentou corrosão por pites que resultou na formação de cavidades ou trincheiras (*trenching*) associadas aos intermetálicos de dimensões micrométricas. Estes geram descontinuidades no filme passivo e criam micropilhas, dando início ao processo de corrosão localizada da liga. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e da técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) confirmaram as observações dos ensaios de imersão, desde as primeiras horas de ensaio. Foi observada menor resistência à corrosão localizada para as ligas T8 e T851 quando comparadas com a liga T3. Os resultados permitiram concluir que os tratamentos termomecânicos T8 e T851 são prejudiciais para a resistência à corrosão da liga 2198.

Palavras chaves: tratamentos termomecânicos, ligas Al-Cu-Li, corrosão localizada severa (CLS), técnicas eletroquímicas, microscopia eletroquímica de varredura (SECM), técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).

ABSTRACT

ARAUJO, João Victor de Sousa. ***THE INFLUENCE OF THE THERMOMECHANICAL TREATMENTS IN THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF 2198 ALLOY***. 2019. Dissertation (Master's degree in Nuclear Technology- Materials) - Nuclear and Energy Research Institute - IPEN/CNEN. São Paulo.

Al-Cu-Li alloys have shown great advantages over conventional Al-Cu-Mg alloys used in the aerospace industry due to their excellent properties such as high fatigue strength and low density. The mechanical properties of these alloys depend on their microstructure, which in turn depends on the thermomechanical treatments to which the alloys are subjected during the manufacturing process. In this study, the effects of three thermomechanical treatments, T3 (cold rolling in one direction and natural aging), T8 (cold rolling in one direction and artificial aging) and T851 (cold rolling in two directions and artificial aging), on the corrosion resistance of the 2198 alloy were evaluated by immersion and electrochemical tests in chloride (Cl^-) solutions. The T1 phase (Al_2CuLi) is mainly responsible for the hardening of this alloy. The presence of this precipitate was analyzed by transmission electron microscopy (TEM), microhardness and differential scanning calorimetry (DSC). The results of microstructure and microhardness analysis showed differences for the alloys submitted to the three treatments. Alloys submitted to treatments T8 and T851 showed higher density of phase T1 compared to treatment T3. This phase is electrochemically more active than the aluminum matrix and, when exposed to corrosive media, results in severe localized corrosion (CLS) from crystallographic etching. The main characteristic of CLS is the evolution of hydrogen gas, which was confirmed by gel visualization and scanning electrochemical microscopy (SECM) tests. On the other hand, the 2198-T3 alloy showed pitting corrosion that resulted in the formation of cavities or trenching associated with micrometric intermetallic particles. These generate discontinuities in the passive film and create microcells, initiating the localized corrosion process of the alloy. The results of electrochemical impedance spectroscopy and the vibrating electrode scanning electrode technique (SVET) confirmed the observations of the immersion tests from the first hours of the test. Lower localized corrosion resistance was observed for T8 and T851 alloys when compared to T3 alloy. The results show that the T8 and T851 thermomechanical treatments are detrimental to the corrosion resistance of the 2198 alloy.

Keywords: thermomechanical treatments, Al-Cu-Li alloys, severe localized corrosion (SLC), electrochemical techniques, Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET).

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1- Características microestruturais nas ligas de alumínio.	24
Tabela 2- Influência da adição dos elementos de liga na microestrutura das ligas Al-Cu-Li.	25
Tabela 3- Precipitados presentes nas ligas de alumínio-cobre-lítio e suas principais características.	31
Tabela 4- Tratamentos termomecânicos das ligas de alumínio utilizadas neste estudo.	33
Tabela 5- Composição química (% em massa) obtida através de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) das ligas.....	42
Tabela 6- Soluções utilizadas neste estudo.	42
Tabela 7- Topografia e diferença de potencial entre as partículas constituintes presentes na liga 2198-T8.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de etapas do tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas produzidas nestas ligas (SSSS=solução sólida supersaturada).	26
Figura 2- Microestrutura esquemática ilustrativa das ligas de Al-Cu-Li de 3ª geração.	28
Figura 3- (a) Imagens obtidas por TEM da liga 2198-T851 mostrando a fase T1 e a fase composta Al_3Zr / Al_3Li , e (b) imagem de TEM da área marcada em (a) com maior ampliação e (c) padrão de difração (SAED) perto do eixo da zona Al [101].	29
Figura 4-Eschema do processo de conformação (laminação).	32
Figura 5- Esquema do processo de corrosão por pites em ligas de alumínio.	34
Figura 6- Mecanismo de corrosão relacionado com a fase T1 (Al_2CuLi).	39
Figura 7- Esquema da organização dos ensaios realizados.	41
Figura 8- Célula eletroquímica horizontal utilizada para os ensaios eletroquímicos globais.	47
Figura 9- Micrografias ótica da liga 2198 nas têmperas: (a) T3; (b) T8 e (c) T851; (d), (e), (f) e (g) das regiões mostradas nas figuras (a), (b), (c) e (f) respectivamente, as flechas vermelhas indicam a direção da deformação e as flechas amarelas as bandas de deformação. As letras A-B e C-D indicam os grãos sem e com bandas, respectivamente. Os círculos vermelhos na figura (g) evidencia as partículas constituintes atacadas.	50
Figura 10- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8: (a) partículas constituintes alinhadas na direção da deformação, (b) maior magnificação da figura (a) evidenciando o aglomerado de intermetálicos e (c) mapa de EDS obtido do ponto na figura (b).	51

Figura 11- (a) e (b) Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851 e (c) mapa de EDS da partícula (b).....	52
Figura 12- (a) e (b) Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851 e (c) mapa de EDS da partícula (b).....	53
Figura 13- Porcentagem de partículas constituintes na liga 2198.....	53
Figura 14- Histograma da relação Cu/Fe nas partículas constituintes nas condições T3, T8 e T851.....	54
Figura 15- (a) imagem topográfica obtida por AFM da superfície da liga 2198-T8 sobre uma partícula constituinte rica em Cu e Fe, (b) mapa de potencial de superfície correspondente e (c) linha de potencial correspondente a figura (b).....	56
Figura 16- Micrografias obtidas por TEM das três condições de têmperas estudadas (T3, T8 e T851) evidenciando a fase T1	57
Figura 17- Curvas de DSC da liga 2198 nas condições de temperatura T3, T8 e T851.	57
Figura 18- (a) microdureza da liga 2198 nas têmperas T3, T8 e T851; (b) microdureza dos grãos da liga 2198-T851; (c) e (d) micrografias obtidas por MEV da endentação no grão sem banda e com banda, respectivamente.....	59
Figura 19- Micrografias óticas da liga 2198 nas condições T3, T8 e T851 depois de vários períodos de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.	61
Figura 20- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T3 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl, (b) e (c) ampliação do quadrado tracejado mostrando “ <i>trenching</i> ” ao redor da partícula constituinte no modo de elétrons secundários e topografia, respectivamente.	63
Figura 21- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) corrosão localizada severa (CLS), a flecha indica a direção de deformação, (b) CLS, o contorno amarelo	

indica o grão preferencialmente atacado, (c) e (d) maior ampliação dos quadrados tracejados na figura (b).....	63
Figura 22- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T851 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) CLS e (b) ampliação do quadrado tracejado em (a), contorno de grão preservado e indicado pela flecha branca	64
Figura 23- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T851 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) Corrosão localizada severa (CLS); (b) ampliação do quadrado tracejado mostrando ataque preferencial nas bandas de deformação.	65
Figura 24- (a)-(b) Macrografias da superfície das ligas 2198-T8 e 2198-T851 durante o teste de imersão em solução com 0,01 M de NaCl, (c) e (d) macrografias do ensaio de gelificação na superfície mostrando áreas anódicas e catódicas e (e)-(f) regiões mostradas nas figuras (c) e (d) com maior magnificação.	66
Figura 25- Macrografia da liga 2198-T851 após teste de imersão em solução de 0,01 M NaCl durante 24h.	67
Figura 26- Perfilometria ótica e micrografias eletrônicas de varredura da liga 2198 com várias tâmpers (T3, T8 e T851) após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.....	68
Figura 27- Ensaio de esfoliação das ligas 2198 T3, T8 e T851 após 2 h de imersão na solução do ensaio: (a) vista geral e (b) maior magnificação.	69
Figura 28- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198 após o ensaio de esfoliação. As flechas vermelhas indicam regiões esfoliadas.	70
Figura 29- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T3 (a) após o ensaio de esfoliação: e (b) maior magnificação do quadrado tracejado em (a), a flecha vermelha indica a direção da deformação.	71

- Figura 30- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8: (a-c) após ensaio de esfoliação e (d) microestrutura da liga na seção transversal. As flechas vermelhas indicam a direção da deformação.....71
- Figura 31- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851: (a-c) após ensaio de esfoliação e (d) microestrutura da liga na seção transversal. As flechas vermelhas indicam as bandas de deformação.72
- Figura 32- Micrografias obtidas por SEM das ligas 2198 T8 e T851 após ensaio de esfoliação. As letras A e B representam os grão não corroídos e corroídos, respectivamente, e as flechas vermelhas e amarelas os contornos de grãos e as bandas de deformação.73
- Figura 33- Mapas de EDS da liga 2198-T851 confirmando a redeposição de Cu nos contornos de grãos não corroídos e nas bordas das regiões corroídas.74
- Figura 34- Macrografia obtidas por microscopia ótica (acima) e micrografia obtidas por SEM (abaixo) das ligas em estudo após o ensaio de corrosão intergranular evidenciando a formação do produto de corrosão.74
- Figura 35- Macrografia (a-c) e micrografias obtidas por SEM (d-i) das ligas após ensaio de corrosão intergranular. Os traços brancos e vermelhos indicam, respectivamente, a região de corte das amostras e a separação entre a resina e amostra.....75
- Figura 36- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T3 após o teste de corrosão intergranular, a flecha vermelha indica a região esfoliada.76
- Figura 37- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T8 após o teste de corrosão intergranular: (a) menor magnificação e (b) maior magnificação da região tracejada em (a). As flechas e as letras vermelhas e amarelas indicam as regiões com ataque intergranular e intragranular, respectivamente.....77
- Figura 38- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T851 após o ensaio de corrosão intergranular: (a) imagem de região corroída e (b) maior

magnificação da região tracejada em (a). As flechas amarela indicam a corrosão intragranular e a direção cristalográfica.	78
Figura 39- Mapas de EDS da liga 2198-T8 confirmado a redeposição de Cu nos contornos de grãos dos grãos corroídos.	79
Figura 40- Mapas de EDS da liga 2198-T851 confirmado a redeposição de Cu nos contornos de grãos dos grãos corroídos.	79
Figura 41- Média da profundidade do ataque associado à corrosão intergranular para a liga 2198 nas três têmperas, T3, T8 e T851.....	80
Figura 42- Potencial de circuito aberto da liga 2198 nas condições de têmperas T3, T8 e T851 em solução de 0,01 M NaCl.....	81
Figura 43- Comparação entre os resultados do EIS para a liga 2198 nas condições T3, T8 e T851 em vários períodos de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.....	82
Figura 44- Evolução dos valores de CPE1, R1 e α_1 para a liga nas condições T3, T8 e T851 durante 24 horas em solução de 0,01 M de NaCl.....	84
Figura 45- Curvas de polarização para liga 2198 nas condições de têmperas T3, T8 e T851 em solução de 0,01 M de NaCl: (a) anódica e (b) catódica.	85
Figura 46- Micrografias obtidas por MEV da liga T3 após a polarização anódica: (a) menor magnificação e (b) maior magnificação.	86
Figura 47- Mapas SECM da liga 2198-T851 imersa em solução de NaCl 0,01 M.	87
Figura 48- (a) Mapa SECM da superfície da liga 2198-T851 após 4h de exposição em solução de NaCl 0,01 M; (b) superfície da liga após o teste; locais 1 e 2 associados a CLS (c) e (e) antes de “desmutting”; (d) e (f) após “desmutting”.	88
Figura 49- (a) mapas de densidade de corrente iônica para as condições T3 e T851 em solução de 0,005 M de NaCl, (b) e (c) superfície final após o	

ensaio de ambas as ligas e (d)-(e) regiões em maiores magnificações das figuras (b) e (c).	90
Figura 50- (a) mapas de densidade de corrente iônica para a liga 2198 nas temperaturas T3 e T851 após 24h de exposição em solução 0,005 M de NaCl, (b) linhas de corrente correspondentes a figura (a).....	91
Figura 51- (a) mapas de densidade de corrente iônica para liga T851 e (b) pontos de corrente correspondente a figura (a).....	92
Figura 52- Sítios 1 e 2 de CLS associados ao mapa de densidade de corrente iônica da liga T851: (a) e (b) antes do desmutting e (e) e (d) após desmutting.....	93
Figura 53- Mecanismo de corrosão relacionado com as partículas constituintes: (a) superfície após polimento, (b) partícula constituinte, (c) reações de corrosão durante a imersão em solução aquosa aerada contendo íons cloreto, (d) corrosão após exposição à solução e (e) superfície final após o ensaio.....	94
Figura 54- Mecanismo de corrosão para a condição de temperatura T8: (a) superfície após o polimento; (b) grãos com maior densidade fase T1 (c); (d) e (e) reações de corrosão durante a imersão em solução contendo íons cloreto; (f) corrosão após exposição à solução de ensaio.....	95
Figura 55- Mecanismo de corrosão para a condição T851: (a) superfície após o polimento, (b) grãos com maior densidade fase T1 (c), (d) e (e) reações de corrosão durante exposição a solução contendo íons cloreto, (f) corrosão após exposição à solução de ensaio.....	95
Figura 56- Diagrama esquemático do mecanismo proposto para detecção da evolução H_2 na corrosão localizada severa (CLS) na AA2198-T851 via SECM: (a) microestrutura esquemática da liga, (b) ataque na matriz, (c) detecção de íons H^+ , d) deposição dos produtos de corrosão, (e) formação da CLS e (f) mapas SECM obtidos em (c) e (d).	96

LISTA DE ABREVIações

AA	Aluminium Alloy (Liga de alumínio)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Ensaaios e Materiais)
CLS	Corrosão Localizada Severa
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria diferencial de varredura).
EBSd	Electron Backscatter Diffraction (Difração de elétrons retro espalhados)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Dispersiva de Energia)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
EXCO	Constant Immersion Exfoliation Corrosion (Corrosão por Esfoliação por Imersão Constante)
FEG	Field Emission Gun (Canhão de emissão de campo)
FSW	Friction Stir Welding (Solda por Fricção e Mistura Mecânica)
GPB	Zonas de Guinier-Preston
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
MO	Microscopia Ótica
OCP	Open Circuit Potential (Potencial de circuito aberto)
PC	Partículas Constituintes
PFZ's	Precipitates Free Zone (Zona Livre de Precipitados)
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy (Microscopia eletroquímica de varredura)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de varredura)
SKPFM	Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (Microscopia de Varredura por sonda Kelvin)
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique (Técnica de varredura do eletrodo vibratório)
TEM	Transmission Electron Microscope (Microscopia eletrônica de transmissão)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....	22
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 As ligas Al-Cu-Li.....	23
3.1.1 Influência dos elementos de liga.....	25
3.2 Metalurgia das Ligas de Al-Cu-Li.....	26
3.2.1 Tratamento térmico.....	26
3.2.2 Tratamento termomecânico.....	32
3.3 Corrosão nas ligas de Al-Cu-Li.....	33
3.3.1 Mecanismo de corrosão em ligas de alumínio.....	33
3.3.2 Corrosão por pites.....	34
3.3.3 Corrosão intergranular.....	36
3.3.4 Corrosão por esfoliação.....	37
3.3.5 Influência das fases intermetálicas na corrosão das ligas de Al-Cu-Li.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.1.1 Soluções.....	42
4.2 Métodos.....	43
4.2.1 Preparação das amostras.....	43
4.2.2 Caracterização microestrutural.....	43
4.2.3 Ensaios de corrosão.....	45
4.2.4 Ensaios eletroquímicos.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 Caracterização microestrutural.....	50
5.1.1 Microscopia ótica.....	50
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-EDS).....	51

5.1.3 Microscopia de Varredura por sonda Kelvin (SKPFM)	55
5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	57
5.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	57
5.1.6 Microdureza Vickers (HV)	58
5.2 Avaliação da resistência a várias formas de corrosão	60
5.2.1 Teste de imersão	60
5.2.2 Teste de gelificação	65
5.2.3 Perfilometria ótica	68
5.2.4 Ensaio de esfoliação	69
5.2.5 Ensaio de corrosão intergranular	74
5.3 Ensaios eletroquímicos	81
5.3.1 Potencial de circuito aberto (OCP)	81
5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	82
5.3.3 Curvas de polarização potenciodinâmicas	85
5.3.4 Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)	87
5.3.5 Técnica do eletrodo vibratório (SVET)	89
5.4 Mecanismos de corrosão	94
6 CONCLUSÕES	98
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
9 PUBLICAÇÕES DESTE TRABALHO	113
APÊNDICE	116

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as características mecânicas e eletroquímicas das ligas Al-Cu-Li têm sido estudadas por muitos pesquisadores [1–7], pois essas ligas desempenham papéis importantes na indústria aeroespacial, especialmente em aplicações militares [8]. A razão para o aumento do uso de ligas de Al-Cu-Li em estruturas aeroespaciais é o surgimento da terceira geração de ligas Al-Cu-Li que possui alta resistência a fadiga e baixa densidade, quando comparadas com as ligas das gerações anteriores e com a liga 2024 (Al-Cu-Mg). Estas ligas são consideradas avançadas para a indústria aeroespacial, além de serem mais baratas que os compósitos e as ligas de Ti [9]. Como resultado, as ligas Al-Cu-Li usadas em aeronaves promovem melhor eficiência de combustível e menor custo de manutenção. A liga 2198, estudada neste trabalho, é uma das ligas mais avançadas entre as comercialmente disponíveis da terceira geração de ligas Al-Cu-Li, sendo esta aplicada principalmente na fuselagem da aeronave Airbus A350 [10].

A microestrutura destas ligas é composta de partículas micrométricas chamadas partículas constituintes (PC), que se formam na fundição, e fases nanométricas endurecedoras formadas durante o envelhecimento. No presente estudo, as PC das ligas são catódicas em relação à matriz de alumínio e causam ataque localizado em seu entorno [11]. Nas ligas de Al-Cu-Li, as fases nanométricas como δ' (Al_3Li), θ' (Al_2Cu), S (Al_2CuMg) e T1 (Al_2CuLi) contribuem para sua resistência mecânica [12]. Essas partículas são formadas durante o envelhecimento e são significativamente afetadas pelos tratamentos termomecânicos aos quais as ligas são submetidas, o que, por sua vez, influencia a resistência à corrosão e mecânica destas ligas. Por exemplo, a liga 2198 exibe maior resistência à tração na condição T8 quando comparada com a condição T3. As maiores quantidades de precipitados T1 formados na condição T8 aumentam significativamente esta propriedade [12]. Assim, muitos pesquisadores estudaram a precipitação da fase T1 durante os tratamentos termomecânicos, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e avaliar a influência destas na corrosão das ligas Al-Cu-Li [13–15].

Zou et al. [16] investigaram a influência do tempo de envelhecimento no comportamento de corrosão da liga 2198-T3 por meio de testes eletroquímicos na presença de íons Cl^- . Eles observaram que a resistência mecânica e a resistência à corrosão diminuíram gradualmente com o envelhecimento a 175 °C por 18 horas, mas, após esse estágio, a resistência à corrosão aumentou, devido à solubilização da fase T1. Além disso, Li et al. [17] observaram melhorias com o tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas de uma liga Al-Cu-Li envelhecida artificialmente. Estes trabalhos demonstram claramente como as condições de têmpera afetam significativamente a resistência à corrosão das ligas Al-Cu-Li. Trabalhos recentes [18–21] estudaram o desenvolvimento da corrosão localizada em ligas Al-Cu-Li. Ma et al. [3] investigaram os efeitos da microestrutura na resistência à corrosão da liga 2099-T8. Eles observaram que o ataque de corrosão associado às partículas constituintes era superficial quando comparado ao causado pela dissolução da fase T1, e denominaram este último tipo de ataque como corrosão localizada severa (CLS).

No presente estudo, a microestrutura e a resistência à corrosão da liga 2198 submetida à diferentes tratamentos termomecânicos, especificamente T3, T8 e T851 conforme fornecidos pelos fabricantes, foram investigadas, e foi estabelecida uma correlação entre suas microestruturas e os mecanismos de corrosão associados.

2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito dos tratamentos termomecânicos T3, T8 e T851 na microestrutura e resistência à corrosão localizada da liga 2198.

Os tratamentos termomecânicos podem resultar em diferentes microestruturas e são empregados na fabricação das ligas de Al-Cu-Li com a finalidade de conformar e, ao mesmo tempo, provocar a precipitação de segundas fases na matriz das ligas. Este trabalho visa portanto, entender como as ligas submetidas a várias têmperas se comportam frente à corrosão, sem tratamentos ou revestimentos de proteção. Esta situação simula a condição de exposição a ambientes corrosivos quando há falha nos revestimentos de proteção, por exemplo, resultante de trincas e riscos.

Os ensaios descritos neste trabalho propõem compreender o mecanismo de corrosão para cada liga relacionando a caracterização microestrutural com o comportamento eletroquímico.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 As ligas Al-Cu-Li

O desenvolvimento das ligas Al-Li teve início em 1927 quando a primeira patente utilizando lítio foi publicada nos EUA [8]. Em 1960, a Alcoa desenvolveu uma das primeiras ligas à base de Al-Li para ser comercializada dando início à primeira geração destas ligas. Com a crise do combustível na década de 70, muito esforço foi feito para melhorar as propriedades destas ligas, o que ocasionou o desenvolvimento da segunda geração. Esta têm como representantes as ligas 2090 (Al-Cu-Li-Zr) e 8090 (Al-Mg-Li-Zr). No entanto, apesar da melhoria nas propriedades, estas ligas não foram bem aceitas pela indústria aeroespacial por apresentarem baixa tenacidade [8,22].

A procura da indústria aeronáutica por materiais leves contribuiu para o desenvolvimento da terceira geração de ligas Al-Li com o objetivo de superação das deficiências das gerações anteriores. Entre as primeiras ligas produzidas da terceira geração pode-se destacar a liga 2099 (Al-Cu-Li) que teve sua aplicação bem sucedida em estruturas de aeronaves [23].

Nos últimos anos foram desenvolvidas ligas à base de Al-Li ainda mais leves. Um exemplo destas é a liga 2198 que apresenta alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade [24], quando comparada com outras ligas da série 2XXX. No entanto, quando se refere ao comportamento frente à corrosão, estas ligas mostram baixa resistência ao ataque localizado, principalmente devido à alta reatividade do lítio [21].

Ma et al. [2,25–27] e Zhang et al. [23] estudaram a resistência à corrosão da liga 2099 (Al-Cu-Li) e chegaram à conclusão que a adição de lítio tem influência significativa na resistência à corrosão da mesma. De acordo com Huang et al. [15] e Li et al. [28] as modificações microestruturais resultantes dos tratamentos termomecânicos também afeta a resistência à corrosão destas ligas. Li et al. [29] compararam o efeito de diferentes tratamentos na liga 2099 e comprovaram que estes podem modificar a resistência à corrosão deste material devido às heterogeneidades microestruturais que cada tratamento causa, como a distribuição dos intermetálicos, formação dos grãos e sub-grãos. A resistência

mecânica das ligas de alumínio é aumentada por meio do tratamento térmico de envelhecimento por precipitação, em que fases intermetálicas precipitam na matriz de alumínio. Estas fases intermetálicas podem ser divididas em três grupos [30]:

- Partículas constituintes: formadas durante a solidificação da liga por reação eutética. Estas possuem tamanhos em escala micrométrica e detêm em sua composição química elementos que estão abaixo do limite de solubilidade do alumínio, como Fe, Si e Mn.
- Precipitados endurecedores: atuam como obstáculo para a movimentação de discordâncias aumentando assim a resistência mecânica da liga. Estes possuem tamanho em escala nanométrica e são bem dispersos pela matriz.
- Dispersóides (fases intermetálicas muito finas): são partículas finamente divididas de uma fase dispersa em outra. Estas não contribuem para o endurecimento da liga e não podem ser dissolvidas após sua formação.

A tabela 1 mostra as principais características microestruturais das ligas de Al-Cu-Li e sua influência frente à corrosão.

Tabela 1- Características microestruturais nas ligas de alumínio.

Característica microestrutural	Tamanho	Influência na resistência a corrosão
Contornos de grãos e subgrãos	Dezenas de micrômetros	Ataque intergranular. Corrosão com orientação preferencial ao longo dos contornos, geralmente associada com a presença de segundas fases (precipitados).
Partículas constituintes	0,5µm a 50µm	Se anódico a matriz ocorre um ataque envolta da fase, se catódico a matriz ocorre um ataque localizado na mesma.
Precipitados	20nm x 200nm	Facilita o ataque intergranular.
Dispersóides	50nm x 400nm	Facilita o ataque intergranular.
Defeito a nível atômico (linhas de discordância)	Dezenas de nanômetros	Ataque localizado em alguns grãos (grãos termodinamicamente mais ativos).

Fonte: [31]

Desta forma, é de grande importância investigar a relação entre as características microestruturais das ligas de Al-Cu-Li com a resistência a corrosão uma vez que o processo de fabricação pode causar alterações microestruturais nas mesmas.

3.1.1 Influência dos elementos de liga

A resistência mecânica das ligas Al-Cu-Li pode ser aumentada por meio do endurecimento por solução sólida e precipitação de segunda fase. Dessa forma, os elementos de liga desempenham papel importante nas propriedades químicas e físicas do produto final. A Tabela 2 descreve os efeitos dos elementos de liga sobre a microestrutura e propriedade das ligas Al-Cu-Li.

Tabela 2- Influência da adição dos elementos de liga na microestrutura das ligas Al-Cu-Li.

Elemento	Influencia	Referência
Cu	Melhora a ductilidade e a tenacidade; aumenta a resistência mecânica por precipitação de segundas fases e por solução sólida; minimiza a formação de PFZ (zona livre de precipitados); causa a precipitação de partículas micrométricas com alto teor de cobre durante a fundição, e de baixo teor durante o envelhecimento.	[32,33]
Li	Diminui a densidade e aumenta a resistência mecânica pela precipitação da fase T1 (Al_2CuLi).	[34]
Mg	Melhora a ductilidade e a tenacidade; melhora resistência mecânica pela precipitação da fase S' (Al_2CuMg) e solução sólida; diminui a solubilidade do lítio e a densidade da liga.	[32]
Mn	Controla o tamanho de grão pela precipitação das fases Al_6Mn e $AlCuMn$.	[12]
Fe	Impureza que favorece a formação de fases intermetálicas micrométricas (partículas constituintes) que não contribuem para a resistência mecânica.	[35]
Ag	Aumenta resistência por solução sólida e causa precipitação da fase Ω (Al_2Cu).	[36,37]
Zr	Aumenta a ductilidade e tenacidade; favorece a estabilização dos subgrãos e retarda a recristalização pela precipitação da fase β' (Al_3Zr).	[12]
Zn	Melhora a resistência mecânica pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida e melhora a resistência a corrosão.	[38]
Si	Impureza que diminui a densidade, favorece a fusão e a deformação plástica uniforme pela precipitação da fase $AlLiSi$.	[33]
Ti	Favorece o refino de grão.	[39]

3.2 Metalurgia das Ligas de Al-Cu-Li

3.2.1 Tratamento térmico

O alumínio puro é um material altamente maleável [40]. Esta propriedade limita sua aplicação onde cargas e esforços estejam envolvidos. A resistência mecânica do alumínio é aumentada por meio de solução sólida em que os átomos (impurezas) se ajustam na rede cristalina do alumínio dificultando a movimentação dos planos cristalográficos [41]. Estas impurezas podem entrar na rede cristalina do alumínio de maneira substitucional (Cu, Mg, Mn e Li) ou intersticial. Outra maneira utilizada de aumentar a resistência do alumínio é através do endurecimento por precipitação [41]. Neste caso, fases endurecedoras precipitam na matriz da liga de alumínio impedindo ou dificultando o movimento das discordâncias pelo material, tornando-o assim mais duro e menos dúctil. Estes precipitados se formam por nucleação heterogênea, ou seja, só precipitam em sítios preferenciais, como linhas de discordâncias, contornos de grão e subgrãos. O diagrama abaixo ilustra a nucleação das fases endurecedoras no diagrama binário Al-Cu.

Figura 1- Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de etapas do tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas produzidas nestas ligas (SSSS=solução sólida supersaturada).

Fonte: autor, adaptado de [41].

O controle do tamanho dos precipitados junto à matriz de alumínio é obtido por três tratamentos térmicos [42,43] que são realizados na região quadriculada em azul na figura acima, quais sejam: (1) tratamento térmico de solubilização, onde os átomos do soluto são dissolvidos e formam uma solução sólida monofásica, (2) o resfriamento rápido até temperaturas relativamente baixas preservando este estado, e (3) o tratamento por envelhecimento a temperatura constante, em que partículas de precipitados se formam e crescem. Todos esses tratamentos citados podem ser definidos através do diagrama de fases binário da liga Al-Cu [44].

A resistência, dureza e ductilidade são dependentes do tempo de tratamento térmico e tamanho das partículas [45]. É importante salientar que durante o tratamento térmico de endurecimento por precipitação várias fases podem ser formadas [46]. Estas diferem em tamanho, forma e função que desempenham no material. É comum encontrar nas ligas de alumínio diversos tipos de fases que se formam durante o envelhecimento, a saber, como já mencionado: partículas constituintes, precipitados e dispersóides.

Os precipitados podem variar de acordo com sua composição química. A precipitação destes ocorre em sítios preferenciais, como linhas de discordâncias, contornos de grãos e subgrãos. Os precipitados contribuem para o aumento da resistência mecânica nas ligas de alumínio. Vale destacar que estes podem ser coerentes, semi-coerentes ou incoerentes com a matriz de alumínio. Na precipitação coerente, as discordâncias conseguem cisalhar os precipitados ocasionando elevados níveis de endurecimento da liga; enquanto na precipitação incoerente, o cisalhamento dos precipitados pelas discordâncias não é possível [43].

A composição das partículas destas fases intermetálicas depende exclusivamente da composição química da liga. A nomenclatura das ligas de alumínio é definida pela ASTM [43] por quatro dígitos "XXXX". O primeiro dígito representa o elemento de liga majoritário no material. Esta divisão compreende desde a série 1XXX (Al comercialmente puro) até a 8XXX (elementos de liga como Sn ou Li). A liga 2198, objeto deste estudo, se enquadra na série 2XXX, pois tem o cobre como principal elemento de liga. Nesta liga, a adição de lítio

pode resultar na precipitação da fase coerente $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$. Esta precipita homogeneamente na matriz e possui morfologia tipicamente esférica. A fase $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ permanece coerente, mesmo após um período elevado de envelhecimento. Contudo, Proton et al. [47] observaram que envelhecimentos extensos em temperaturas acima de 190 °C podem resultar na precipitação icosaédrica (sólido com 21 faces triangulares) nos contornos de grão da matriz, e tais precipitados desempenham papel importante no processo de fratura. Deve ser salientado que o desenvolvimento das ligas aeronáuticas tem foco no aumento da tenacidade e resistência à fadiga.

Modificações na composição química e no processo de conformação (tratamentos termomecânicos) podem resultar na otimização entre resistência mecânica e tenacidade. Adições de Cu e Mg favorecem a precipitação de precipitados coerentes e semi-coerentes das fases $\Theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$, $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$ e $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$. A precipitação dessas fases minimiza a ocorrência de zonas livres de precipitados (PFZ's) próximas aos contornos de grão. A adição de Zr resulta na precipitação de dispersóides de morfologia cúbica $\beta(\text{Al}_3\text{Zr})$ que estabilizam a estrutura dos subgrãos e suprimem a recristalização, contribuindo para elevação da resistência mecânica e da tenacidade. A figura abaixo ilustra a microestrutura esquemática das ligas de Al-Cu-Li.

Figura 2- Microestrutura esquemática ilustrativa das ligas de Al-Cu-Li de 3ª geração.

Fonte: autor, adaptado de [8].

A decomposição de precipitados metaestáveis δ' (Al₃Li) na liga 2198 para formação dos precipitados estáveis no sistema Al-Li, como a fase T1(Al₂CuLi) é indicada nas equações (1) e (2). Esta decomposição acontece com o decorrer do tempo e pode ser observada pela diminuição de dureza na liga, pois os precipitados vão perdendo a coerência com a matriz de alumínio.

Na equação (2), GP* Z'S representa zonas de Guinier Preston. A fase estável T1(Al₂CuLi) apresenta rede cristalina com arranjo de plaquetas hexagonais finas, e a nucleação desta ocorre nos defeitos cristalográficos. Com o aumento da precipitação da fase T1, a resistência mecânica da liga aumenta. Uma técnica muito útil para investigar a microestrutura com relação às fases nanométricas e a características das fases endurecedoras é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A Figura 3 mostra a imagem das principais fases analisadas por TEM nas ligas Al-Cu-Li.

Figura 3- (a) Imagens obtidas por TEM da liga 2198-T851 mostrando a fase T1 e a fase composta Al₃Zr / Al₃Li, e (b) imagem de TEM da área marcada em (a) com maior ampliação e (c) padrão de difração (SAED) perto do eixo da zona Al [101].

Fonte: [19].

Uma desvantagem do uso de TEM é o difícil preparo das amostras e a representatividade destas em relação à área global, uma vez que áreas muito pequenas são analisadas [12]. Desta forma muitos pesquisadores propuseram compreender a cinética de precipitação e dissolução dos precipitados nas ligas de Al-Cu-Li utilizando a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) [48–54]. Assim o DSC surge como uma técnica complementar ao TEM para identificar as temperaturas de precipitação e morfologia das fases, respectivamente. Através do DSC é possível verificar variações de calor exotérmico e endotérmico provocadas por transformações de fases ou mudanças químicas e estruturais (recristalização e recuperação) [37,49,52,55–57]. Entender a cinética de precipitação das fases endurecedoras nas ligas de alumínio é de grande importância para compreender a microestrutura do material, dispersão dos precipitados, morfologia dos mesmos e ausência ou presença destas fases [56]. Pois, durante a fundição e posteriormente nos tratamentos termomecânicos, há uma grande dificuldade em determinar o início de formação destas fases [58]. Desta forma, o DSC é uma técnica alternativa para compreender as temperaturas de precipitação e dissolução de diversas fases facilitando assim o entendimento na formação das mesmas.

Segundo Dorin et al. [53] através do DSC é possível comparar efeitos de diferentes tratamentos térmicos sobre uma mesma amostra. Nos últimos anos muitos pesquisadores têm usado o DSC em ligas de Al-Cu-Li para comparar diferentes zonas expostas aos tratamentos térmicos e os efeitos da soldagem por fricção (FSW) possibilitando assim o entendimento da formação destas fases [36,37,59]. A tabela abaixo nos mostra algumas informações obtidas por TEM e DSC sobre os principais precipitados nas ligas de Al-Cu-Li.

Tabela 3-Precipitados presentes nas ligas de alumínio-cobre-lítio e suas principais características.

Fase	Estrutura	Estequiometria	Plano Atômico	Características	Função	T(°C) precipitação	T(°C) Solubilização	Ref.
GP Zona	-	Al ₃ Cu	{100}	Aglomerados de soluto extremamente finos (na ordem de 3 a 10 nm de tamanho)	Endurecimento	93-121	121-150	[37,52,55]
θ	Tetragonal	Al ₂ Cu	{100}	Precipitação em forma de placa retangular ou octogonal ao longo da nucleação do plano {111} das discordâncias	-	315-371	>482	[55]
θ'	Tetragonal	Al ₂ Cu	{100}		Endurecimento	315-371	>482	[55]
θ''	Tetragonal	Al ₂ Cu	{100}		Endurecimento	>121	-	[52]
δ	Cúbica	AlLi	{011}	Morfologia de placas principalmente nos contornos de grãos	-	-	-	[55]
δ'	Cúbica	Al ₃ Li	{011}	Precipitados em forma de esferas	Endurecimento	93-121	200- 250	[55]
T₁	Hexagonal	Al ₂ CuLi	{111}	Placas de forma fina ao longo	Endurecimento, controle de dureza	138-260	>400	[36,37,53]
T₂	icosaedra	Al ₅ LiCu	{111}	Preferencialmente ao longo dos contornos de grãos após um tempo prolongado de envelhecimento em altas temperaturas	Controle de dureza	370-427	>428	[36,55,59]
β'	Cúbica	Al ₃ Zr	{001}	Dispersoides esféricos	Controle de recristalização, controle de dureza	-	-	[55]
T_B	-	Al _{7.5} LiCu ₄	{111}	Preferencialmente ao longo dos contornos de grãos após um tempo prolongado de envelhecimento em altas temperaturas	-	370-428	>428	[37,54]
-	Ortorronbica	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-	Controle de tamanho e textura de grãos, controle de dureza	-	-	[55]

3.2.2 Tratamento termomecânico

É possível obter diferentes propriedades nas ligas de alumínio através de transformações microestruturais [8,12,31,60]. De acordo com o ASM Handbook [43] estas transformações podem ser obtidas pelo resfriamento rápido, por meio de deformações plásticas, a frio ou a quente, ou, também, por tratamentos térmicos, ou mesmo, pela combinação de ambos, através dos tratamentos termomecânicos.

Nos tratamentos termomecânicos a deformação plástica pode ser realizada antes, após, ou intercalada com o tratamento térmico. As conformações plásticas mais comuns nas ligas de alumínio voltadas para a indústria aeronáutica são a extrusão e a laminação. A figura abaixo mostra o esquema de um processo de conformação [61–64].

Figura 4-Eschema do processo de conformação (laminação).

Fonte: autor.

O tratamento termomecânico é realizado quando se quer aumentar a taxa e o grau de endurecimento por precipitação. A deformação plástica aumenta a densidade de discordâncias na liga criando, assim, sítios preferenciais para a nucleação e crescimento dos precipitados. Desta forma, ocorre endurecimento mais rápido no material, uma vez que a plasticidade é relacionada com a movimentação de discordâncias e a dificuldade destas em se movimentar causa aumento de dureza na liga.

Os tratamentos térmicos nas ligas de alumínio são identificados pela letra T (ligas solubilizadas e envelhecidas) e, respectivamente à letra, segue-se uma sequência de números que variam de 1 a 10. Cada número tem um significado em relação à têmpera, ou seja, eles informam as etapas de tratamento da liga. A descrição dos tratamentos termomecânicos das ligas utilizadas neste estudo é apresentada na Tabela 4:

Tabela 4- Tratamentos termomecânicos das ligas de alumínio utilizadas neste estudo.

Tratamento	Descrição
T3	(1) solubilização; (2) trabalho a frio; (3) envelhecimento natural.
T8	(1) solubilização; (2) trabalho a frio; (3) envelhecimento artificial.
T851	(1) solubilização; (2) estiramento (deformação) nas duas direções; (3) envelhecimento artificial.

Fonte: [65].

A principal diferença entre os tratamentos descritos na tabela acima é o envelhecimento, que ocorre na etapa três da Figura 1. No envelhecimento natural à precipitação ocorre na temperatura ambiente isso permite a obtenção de uma liga inicialmente mais macia e mais fácil de conformar [66]. Já o envelhecimento artificial a precipitação se dá acima da temperatura ambiente em torno de 100 ou 200 ° C, desta forma a cinética de nucleação e precipitação é mais rápida [66]. Por este motivo, ligas endurecidas artificialmente possuem maior pico de dureza quando comparadas com as envelhecidas naturalmente [62]. Assim, é possível obter propriedades mecânicas diferentes para uma mesma liga. O mecanismo por trás disso como já explicado é a formação de precipitados endurecedores sobre a matriz da liga, que podem diferir pela composição, morfologia e dispersão de acordo com o tratamento empregado [8].

3.3 Corrosão nas ligas de Al-Cu-Li

3.3.1 Mecanismo de corrosão em ligas de alumínio

O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico [67]. Quando isto ocorre, o metal perde suas propriedades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, uma vez que o produto de corrosão é extremamente pobre em termos destas propriedades [68].

O alumínio e suas ligas são materiais passiváveis o que significa que um filme óxido apassivador é espontaneamente formado na superfície destes e, conseqüentemente, a corrosão nestas ligas ocorre predominantemente de forma localizada [69], em geral na forma de corrosão por pites ou intergranular [70].

3.3.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma de ataque localizado no qual pequenas cavidades (pites) se formam na superfície do metal, podendo penetrar pelo interior do metal [68]. Neste tipo de corrosão, a oxidação se dá no interior dos pites enquanto as reações de redução geralmente ocorrem na superfície externa exposta ao meio [60,71]. Pites podem ser iniciados em defeitos superficiais gerados mecanicamente, como por exemplo, em riscos, ou pela presença de imperfeições na superfície, tais como a presença de precipitados, inclusões, partículas intermetálicas, gerados nos processos de obtenção e/ou fabricação das ligas [68]. A Figura 5 ilustra o processo de corrosão por pites em ligas de alumínio.

Figura 5- Esquema do processo de corrosão por pites em ligas de alumínio.

Fonte: autor, adaptado de [71]

Nas ligas de alumínio, a corrosão por pites em geral inicia-se ao redor das partículas intermetálicas micrométricas que podem atuar ou como zonas catódicas ou anódicas em relação à matriz dando origem a micropilhas galvânicas. Os pites podem se formar a partir da dissolução completa ou incompleta destas partículas, caso quando são anódicas em relação à matriz, ou por dissolução da matriz no entorno destas, quando catódicas em relação à matriz.

O processo de iniciação dos pites é um fenômeno ainda não completamente entendido [72]. É possível que a iniciação da corrosão ocorra adsorção de íons cloreto nos defeitos do filme de óxido de alumínio. A redução lenta do O_2 sobre a superfície catódica gera a ruptura do filme nas regiões com microdefeitos. Com a quebra do filme de óxido, a matriz de alumínio fica exposta ao eletrólito, ocorrendo à formação de cátions metálicos e gerando cloretos complexos e hidroxicloretos, seguido, eventualmente pela formação de uma camada estável de cloretos e oxicloretos de alumínio ocorrendo à reforma do filme passivo, ou seja, repassivação, no caso de pites metaestáveis [73].

Se o pite é estável e o processo autocatalítico, a repassivação não ocorre e o pite segue penetrando em profundidade no material. No processo autocatalítico, íons Al^{3+} resultantes da oxidação nas áreas anódicas promovem hidrólise e acidificam o fundo do pite [68,71]. Em seguida, íons Cl^- se difundem para dentro do pite aumentando a condutividade do meio. O meio interno torna-se altamente corrosivo e o processo de penetração do pite continua. Na parte externa do pite, a reação de redução de oxigênio gera íons hidroxila, os quais em contato com íons Al^{3+} que difundiram para fora do pite, precipitam $Al(OH)_3$, na paredes e entrada do pite. Dessa forma, o processo do pite é autocatalítico. Eventualmente, na solução ácida interna ao pite ocorre produção de hidrogênio gasoso [68].

O pite pode ser repassivado por obstrução ou perda da estabilidade da camada de cloreto, e todo o processo pode iniciar novamente. Bucheit et al. [74] observaram que os pites podem ser responsáveis pela propagação de outros tipos de corrosão localizada, como a corrosão intergranular e a esfoliação.

3.3.3 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na superfície metálica na qual um caminho estreito é atacado preferencialmente, neste caso, ao longo dos contornos de grão ou em sua vizinhança imediata [68]. Os contornos de grãos são regiões que apresentam maior energia livre que o interior dos grãos por terem muitos defeitos cristalinos (lacunas e discordâncias) [41]. Além disso, estas são regiões de maior heterogeneidade química, principalmente associadas com a nucleação heterogênea (intermetálicos e precipitados nos contornos de grãos) [68]. As ligas de alumínio da série 2XXX são sensíveis a este tipo de corrosão em razão da diferença de potencial entre o interior e os contornos de grão. Segundo Li et al. [70] dependendo do tratamento termomecânico que sofre a liga, pode ocorrer precipitação preferencial de fases nos contornos de grãos e subgrãos, aumentando a susceptibilidade da liga à corrosão intergranular.

De acordo com Ma et al. [2] a corrosão intergranular nas ligas de alumínio ocorre não somente pela precipitação de outras fases ao longo dos contornos de grãos mas também devido à presença de grãos com maior número de defeitos cristalográficos, o que foi confirmado por Hansen et al. [64]. Estes últimos autores estudaram a influência das deformações plásticas em ligas de alumínio e concluíram que a deformação plástica não é uniforme resultando em materiais microestruturalmente heterogêneos com grãos termodinamicamente mais ativos que outros.

Nas ligas da série 2XXX a corrosão intergranular também ocorre devido ao empobrecimento em cobre nas vizinhanças dos contornos de grãos pela precipitação preferencial dos intermetálicos ricos em Cu. Isto leva à formação de pares galvânicos entre a região empobrecida em cobre (zona anódica) e a matriz de alumínio, (zona catódica), ocorrendo assim ataque preferencial ao longo dos contornos de grão [13,75–77].

3.3.4 Corrosão por esfoliação

A esfoliação é um tipo de corrosão que se processa de forma paralela à superfície metálica [60,68]. Ocorre em ligas metálicas que foram submetidas à conformação, como laminação ou extrusão. A deformação plástica durante esses processos ocasiona alongamento e achatamento em seus grãos, criando assim condições para que inclusões ou segregações, presentes no material sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico. Esse tipo de corrosão é mais observado em ligas de alumínio [77,78].

A evolução da corrosão intergranular gera produtos de corrosão que se acumulam na região dos grãos deformados, resultando em um campo de tensão entre os grãos, característico deste tipo de ataque [77,79]. Nas ligas de alumínio a esfoliação apresenta o mesmo mecanismo da corrosão intergranular. Nestas, a diferença de potencial entre os precipitados endurecedores e ricos em cobre, que atuam como catodos em relação à matriz vizinha, resultam em corrosão por esfoliação.

3.3.5 Influência das fases intermetálicas na corrosão das ligas de Al-Cu-Li

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , formado espontaneamente na superfície de ligas de alumínio é responsável por sua resistência à corrosão. Entretanto, a presença de heterogeneidades na superfície das ligas de alumínio (intermetálicos) resulta em suscetibilidade destas ligas à corrosão localizada. Estas regiões correspondem a microdefeitos que impedem a formação contínua do filme óxido.

As fases intermetálicas exibem comportamento eletroquímico diferente da matriz, gerando assim micropilhas galvânicas sobre a superfície da liga. Isto resulta em ataque seletivo dos elementos mais ativos dos intermetálicos, caso sejam anódicos em relação à matriz, com enriquecimento nos elementos mais nobres. Caso as partículas sejam catódicas em relação à matriz, é esta que sofre o ataque corrosivo. O tipo de ataque resultante é a corrosão por pites. A principal fase endurecedora que confere à estas ligas boa resistência mecânica é a fase T1 (Al_2CuLi). Esta fase, de escala nanométrica, precipita-se preferencialmente nos contornos de grão/subgrãos e linhas de discordâncias durante o tratamento termomecânico, conferindo ao material boas propriedades mecânicas [80]. O

envelhecimento artificial favorece a precipitação da fase T1 quando comparado com envelhecimento natural, o que foi observado por Proton et al. [47] na liga 2050, Chen et al. [55] na liga 2195, Sidhar et al. [36,37] nas ligas 2195 e 2050 e, recentemente, por Milagre et al. [54] na liga 2098. Quando estas ligas são expostas a meios corrosivos, as mesmas apresentam baixa resistência à corrosão.

Nikasken et al. [81] estudaram o efeito da adição do lítio em uma liga de alumínio em uma faixa de 1% a 3% de Li em massa, e verificaram que esta adição prejudicou a resistência à corrosão desta liga, mesmo para baixas concentrações de Li, devido à precipitação de fases nanométricas. Thompson et al. [82] caracterizaram as principais fases endurecedoras presentes em uma liga de alumínio contendo 1% de Li e encontraram: θ (Al_2Cu), T_B ($\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$), T1 (Al_2CuLi) e T2 (Al_6CuLi_3) como as principais fases. Bucheit et al. [11] investigaram o efeito das fases intermetálicas na resistência à corrosão da liga 2090-T8 quando exposta a solução 3,5%(massa) de NaCl, a fim de complementar o trabalho iniciado por Nikasken et al. [81]. Os autores observaram que a liga em estudo apresentava alta susceptibilidade à corrosão intergranular e atribuíram a iniciação deste ataque às partículas constituintes que atuam como sítios catódicos em relação à matriz de alumínio. Estas partículas favorecem o ataque nos grãos/subgrãos que contêm a fase T1, fase esta anódica em relação às partículas e à matriz, promovendo o ataque intragranular. Contudo, Kumai et al. [39] observaram para ligas similares que a dissolução preferencial da zona livre de precipitados, ao longo dos contornos de grãos/subgrãos, conduzia a ataque intergranular. Devido à complexidade destes mecanismos, Li et al. [83] estudaram o comportamento eletroquímico da fase T1 em meio contendo íons cloreto. Eles concluíram que a fase T1 apresenta inversão de polaridade durante o ensaio. A Figura 6 ilustra o mecanismo de corrosão da fase T1, proposto por este autor.

Figura 6- Mecanismo de corrosão relacionado com a fase T1 (Al_2CuLi).

Fonte: autor.

Como já mencionado, a fase T1 precipita preferencialmente em linhas de discordâncias, contornos de grãos ou subgrãos, como mostra a Figura 6 (a). Quando ela é exposta a ambientes corrosivos, atua como ânodo em relação à matriz. Entretanto, com o decorrer do ataque, devido à dissolução preferencial do Al e Li da partícula (Figura 6 (b)), passa a atuar como cátodo, resultante do processo de enriquecimento em cobre do precipitado remanescente, (Figura 6 (c)). Desta forma, a matriz de alumínio passa atuar como ânodo em relação à fase T1, ocorrendo a dissolução do alumínio (Figura 6 (d)) e outros elementos de liga em solução sólida. Esta informação foi de vital importância para a compreensão do desenvolvimento da corrosão localizada nas ligas Al-Cu-Li [83].

Ma et al. [26] estudaram o desenvolvimento da corrosão relacionada com os intermetálicos presentes na liga 2099-T8, em solução com 3,5 % (massa) de NaCl, e observaram dois tipos de corrosão distintas, uma associada às partículas constituintes (Al-Cu-Fe-Mn), e outro tipo, relacionado à fase T1 (Al_2CuLi). Observaram que não houve relação das partículas constituintes com o desenvolvimento da corrosão intergranular, diferente do que observado por Bucheit et al. [11]. No ataque associado à fase T1, Ma et al. [26] observaram

características distintas em relação às partículas constituintes. Observaram também um ataque localizado que foi classificado como corrosão localizada severa (CLS) que possui relação direta com o a fase T1. As principais características da CLS são a evolução de hidrogênio da região atacada e área catodicamente protegida ao redor do pite. A propagação da CLS pode ocorrer via contornos de grãos/subgrãos (intergranular), ou dentro dos grãos (intragranular). Este ataque ocorre preferencialmente em alguns grãos da liga. Foi sugerido que isto se deve à deformação plástica não ser uniforme em todos os grãos. Alguns grãos, dependendo da orientação, são mais tensionados que outros, o que favorece maior densidade de precipitação de fase T1 nestes, e, quando o material é exposto a meios corrosivos, há ataque localizado nestes grãos. Esta hipótese foi confirmada por Ma et al. [2] quando quantificaram a energia dentro destes grãos por técnicas de EBSD. Concluíram que grãos com maior densidade de fase T1 possuem maior fator de Smith e maior energia estocada, o que foi confirmado por Zhang et al. [84] ao estudarem através de técnicas de EBSD dois tipos de grãos: um com alta energia e outro com baixa energia. Concluíram que grãos com alta energia são mais susceptíveis à CLS. Contudo, Ma et al. [27] e Luo et al.[85] afirmaram que este tipo de ataque só foi observado em ligas submetidas a envelhecimento artificial. Além disso, segundo Zhang et al. [86] o histórico termomecânico da liga tem grande influência sobre a heterogeneidade microestrutural dos grãos. Huang et al. [15] estudaram o efeito da deformação plástica sobre a CLS na liga 2099 envelhecida artificialmente. Observaram que o tratamento termomecânico resultou na formação de bandas de deformação dentro de alguns grãos que atuaram como sítios preferenciais para precipitação da fase T1, revelando assim bandas corroídas durante o ataque corrosivo. Isto foi também observado recentemente por Donatus et al. [20] ao analisarem o comportamento frente à corrosão da liga 2198-T851 e observarem que as bandas de deformação introduzidas durante os processos de fabricação atuavam como locais preferenciais para a nucleação da fase T1. Isso resultou em ataque de corrosão preferencial nas bandas quando a liga foi exposta a um ambiente corrosivo. Araujo et al. [19] estudaram a liga 2198-T851 por meio da técnica do eletrodo vibratório (SVET) e observaram altas densidades de corrente anódica relacionadas à corrosão localizada severa (CLS).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios realizados neste estudo foram divididos em três partes: caracterização microestrutural, ensaios de corrosão e caracterização eletroquímica. O esquema da descrição e organização de todos os ensaios realizados é apresentado na Figura 7.

Figura 7- Esquema da organização dos ensaios realizados.

Fonte: autor.

4.1 Materiais

Nesta pesquisa foi utilizado a liga de Al-Cu-Li 2198, submetida a três tratamentos termomecânicos: T3, T8 e T851. Vale destacar que as ligas foram fornecidas pelos fabricantes com os tratamentos térmicos estudados. A composição química das ligas é apresentada na Tabela 4.

Tabela 5- Composição química (% em massa) obtida através de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) das ligas.

Elementos	Composição nominal	AA2198-T3	AA2198-T8	AA2198-T851
Al	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
Cu	(2.9-3.5)	3.20	3.32	3.31
Li	(0.8-1.1)	1.02	0.96	0.97
Mg	(0.25-0.8)	0.30	0.31	0.31
Ag	(0.1-0.5)	0.29	0.20	0.25
Zr	(0.04-0.18)	0.38	0.51	0.40
Fe	(0.3 máx)	0.04	0.04	0.04
Si	(0.08 máx)	0.05	0.03	0.03
Zn	(0.35 máx)	0.02	0.006	0.006
Mn	(0.1-0.5)	0.003	0.003	0.003
Cu/Li	-	3.1	3.5	3.4

Fonte: autor.

4.1.1 Soluções

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções descritas na metodologia foram todos de grau analítico. A composição das soluções utilizadas é mostrada na Tabela 5.

Tabela 6- Soluções utilizadas neste estudo.

Ensaio	Solução
Microscopia ótica	2% HF e 25% HNO ₃ em água destilada
TEM	20% de HNO ₃ + 80% de metanol à -30°C
Teste de gelificação	0,6 M de NaCl, 3 g de agar-agar e 7 mL de indicador universal em 100 mL de H ₂ O aquecidos a 100°C.
Corrosão intergranular	57g de NaCl + 0,01 M de H ₂ O ₂ (30%) diluído em 1L de H ₂ O
Corrosão por exfoliação	4 M de NaCl + 0,5 M KNO ₃ + 0,1 M HNO ₃ diluído em 1L de água.
Potencial de circuito aberto	0,01 M de NaCl
Espectroscopia de impedância eletroquímica	0,01 M de NaCl
Polarização potenciodinâmica	
SECM	
SVET	0,005 M NaCl

Fonte: autor.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das amostras

Para a maioria dos ensaios, com exceção dos de DSC, TEM, corrosão intergranular e por esfoliação, e as técnicas eletroquímicas globais, as amostras foram embutidas em renina epóxi, por embutimento à frio. As amostras foram cortadas em dimensões que variaram de 1x1 cm até 3x3 cm. Em seguida, passaram por lixamento com lixas de granas #500, #800, #1200, #2000, #2500 e #4000 e polimento com suspensão de diamante de 3 μm e 1 μm . Tanto no lixamento quanto no polimento foi usada água deionizada como líquido lubrificante, no enxágue das amostras, entre as etapas de preparo e para remoção de grãos remanescentes mais grossos também foi usada água deionizada. Finalizando estes procedimentos, as amostras foram secas com fluxo de ar quente e, em seguida, guardadas em dessecador, para serem posteriormente utilizadas nos estudos realizados neste trabalho.

4.2.2 Caracterização microestrutural

a) Microscopia ótica (MO)

Para revelação da microestrutura das ligas foi utilizada a solução de ataque metalográfico descrita na tabela 5. As amostras foram imersas nesta solução durante 10 segundos e, em seguida, lavadas em água corrente e posteriormente secas em uma corrente de ar quente, para em seguida serem analisadas no microscópio ótico (Leica DMLM acoplado a uma câmara Leica EC3 controlado pelo software LAS ES). Também foram observadas no microscópio óptico as amostras após os ensaios de corrosão.

b) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-EDS)

Para caracterização das partículas constituintes bem como sua morfologia e composição química foi utilizado o Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-EDS), Modelo JSM-6701F, marca Jeol, com EDS acoplado com limite de detecção da ordem de 1%(m/m) (com penetração de feixe e resolução lateral estimada da ordem de 1 μm a 3 μm).

As imagens de elétrons retroespalhados foram obtidas de amostras polidas sem nenhum tipo de ataque.

c) Microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia (SEM-EDS)

A caracterização das amostras, após ataque metalográfico e após os ensaios de corrosão, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura usando o equipamento TM3000 HITACHI no modo de elétrons retroespalhados.

d) Microscopia de varredura por sonda Kelvin (SKPFM)

Microscopia de força atômica acoplada a sonda Kelvin (SKPFM) foi utilizado no modo de contato intermitente durante toda varredura, usando o microscópio Nanoscope IIIa MultiMode utilizando um sonda de silício recoberta com platina-irídio (SCM-PIT-V2) com frequência de ressonância de 75Hz e constante de mola 2,8 N/m, a distância da sonda em relação a superfície do material foi mantida constante em 100nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a umidade relativa estava na faixa de 40 a 65%. Este ensaio foi realizado nas amostras após o polimento, ou seja, sem nenhum ataque prévio.

e) Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para caracterização dos precipitado endurecedor T1(Al_2CuLi), foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão (TEM) pelo uso do equipamento JEOL, modelo JEM-2100 operando a 200kV. As amostras foram lixadas em lixa de grana #1200 até atingirem espessura média de 100 μm . Em seguida, foram preparados pequenos discos, de aproximadamente 20 mm de diâmetro, por processo de eletroerosão. Em seguida, as amostras foram novamente lixadas até que os discos atingissem espessuras mais finas para facilitar o polimento eletrolítico.

f) Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Curvas de DSC foram obtidas em equipamento DSC-50 SHIMADZU acoplado ao TA-60WS entre 25 °C e 550 °C em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras tinham dimensões de 2 mm x 2 mm.

g) Microdureza Vickers (HV)

Medidas de microdureza foram realizadas em microdurômetro TUKON 1202 WILSOI HARDNESS TESTER, com pré-carga de 300 gramas, aplicada durante 15s. Foram realizadas 30 medidas para cada liga ensaiada sendo estimado o valor médio e desvio padrão das medidas.

h) Perfilometria Ótica

A superfície das amostras utilizadas no teste de imersão foram analisadas por perfilometria ótica utilizando o equipamento ZYGO's ZeGage™. Após esta análise foi estimada a profundidade média das áreas corroídas.

4.2.3 Ensaio de corrosão

a) Teste de imersão

Amostras da liga 2198 com os tratamentos termomecânicos adotados foram imersas em solução com 0,01 M de cloreto de sódio (NaCl). O nível da solução foi o mesmo para todas as amostras para se proporcionar condições de reprodutibilidade e permitir a comparação de resultados.

O objetivo do teste de imersão foi avaliar a propagação da corrosão localizada nas duas ligas em função do tempo. O tempo de ensaio variou de 1h a 24h de imersão. No final de cada teste, as amostras eram lavadas em água deionizada e secas sob fluxo de ar quente e, por fim, guardadas no dessecador. Nos intervalos entre as observações, as amostras ficavam acondicionadas em dessecador. Após completar 24h de imersão, as amostras foram imersas em solução de ácido nítrico (HNO₃ 30%) por 10s, para remoção de produtos de corrosão, processo denominado “*desmutting*” [2]. O objetivo do *desmutting* foi o de facilitar a visualização da corrosão localizada.

b) Teste de gelificação

O teste de gelificação é uma análise qualitativa que tem como objetivo observar o desenvolvimento do pH na superfície das amostras em consequência da corrosão quando expostas a meio agressivo. Neste estudo, as

amostras foram expostas a solução descrita na Tabela 5. A concentração de NaCl deste ensaio diferiu da usada no ensaio de imersão a fim de acelerar os processos corrosivos e possibilitar os efeitos da corrosão em tempo curto. Neste ensaio [87] em decorrência da hidrólise promovida pelos íons de alumínio nas regiões anódicas (reação 1), o meio assume cor laranja. Nas regiões catódicas, por sua vez, ocorre a formação de íons hidroxila, em consequência da reação de redução do oxigênio (reação 2), resultando no aparecimento da coloração verde/azulada.

c) Corrosão intergranular

O ensaio de corrosão intergranular seguiu a norma ASTM G110-97 [88] onde amostras foram limpas em mistura de 945 mL de H₂O destilada, 50 mL de HNO₃ (70%) e 4 mL de HF (48%) por 1 minuto a 93 °C. Em seguida, as amostras permaneceram por mais 1 minuto expostas a solução de HNO₃ (70%), à temperatura ambiente e, a seguir, foram lavadas e secas em ar. Por fim as mesmas foram expostas em solução de ensaio, por um período de 6 horas à temperatura ambiente. Após o ensaio as amostras foram secas ao ar e depois cortadas na seção transversal para serem analisadas por MO e SEM-EDS.

d) Corrosão por exfoliação

O ensaio de corrosão por esfoliação seguiu a norma ASTM G34 [89] as amostras foram imersas na solução descrita na Tabela 5 por 48h. De acordo com a norma, o volume da solução deve ser calculado a partir da relação 1 cm² de amostra para 30 mL de solução. Terminado o teste, as amostras ensaiadas foram cortadas na seção transversal e analisadas por MO e SEM-EDS.

4.2.4 Ensaios eletroquímicos

4.2.4.1 Técnicas globais

As técnicas eletroquímicas globais foram realizadas em um potenciostato acoplado a um analisador de resposta de frequências (FRA)

(*Eletrochemical Interface SI 1287* e o *Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260*), ambos da *Solartron*. Os seguintes eletrodos foram adotados: eletrodo de trabalho (liga de alumínio); eletrodo de referência (Ag/AgCl, 3M KCl_{sat}); e contra eletrodo (fio de platina). A Figura 8 mostra a célula eletroquímica adotada nos ensaios descritos a seguir.

Figura 8- Célula eletroquímica horizontal utilizada para os ensaios eletroquímicos globais.

Fonte: autor.

a) Potencial de circuito aberto (OCP)

Medidas de OCP foram obtidas em função do tempo a fim de se avaliar a estabilidade da liga no meio corrosivo, ou crescimento do filme óxido apassivador [90]. É de grande importância avaliar se o OCP atingiu estado estacionário com estabilização do potencial, necessário para a validação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram feitas utilizando o potenciostato *Eletrochemical Interface SI 1287*.

b) Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização possibilitam a determinação de parâmetros importantes no estudo da corrosão de um metal. Neste método são aplicados potenciais variáveis em relação ao potencial de circuito aberto, enquanto são medidas as variações de corrente. Os resultados permitem determinar a taxa de corrosão, as regiões de ativação e passivação e, a resistência da camada passiva a ruptura [68]. Ensaios de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica,

foram realizados com taxa de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ após 15 minutos de imersão. As curvas de polarização catódica variaram de $+0,02 \text{ V}$ vs OCP até $-0,2 \text{ V}$ e as curvas de polarização anódica de $-0,02 \text{ V}$ vs OCP até 1 V .

c) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O comportamento eletroquímico das ligas foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O meio de ensaio foi uma solução com $0,01 \text{ M}$ de NaCl . Os tempos de imersão para obtenção das medidas corresponderam a 4h, 6h, 8h, 10h, 12h, 14h, 16h, 18h, 20h, 22h e 24h. Os tratamentos dos dados foram realizados através do software *Zview®*. A primeira medida foi obtida após 4h, uma vez que este foi o tempo necessário para estabilização do sistema.

4.2.4.2 Técnicas locais

a) Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

A microscopia eletroquímica de varredura (SECM) foi realizada usando um microscópio *Sensolytics GmbH Bochum*. Os experimentos foram realizados em potencial de circuito aberto utilizando um arranjo experimental de três eletrodos, com ultra-micro-eletrodo de $25 \text{ }\mu\text{m}$ de Pt (*tip*) como eletrodo de trabalho; $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl(sat)}}$ como eletrodo de referência, e fio de platina como contra eletrodo. A área superficial exposta das amostras 3 mm^2 . As medições foram feitas em alturas selecionadas acima da superfície da amostra. A altura de operação foi ajustada após a gravação das curvas de aproximação z , com a ponta ajustada a $20 \text{ }\mu\text{m}$ acima da superfície. As imagens de SECM no modo de altura constante foram obtidas pela varredura da ponta Pt no plano xy , registrando a corrente da ponta em função da localização da ponta. Os experimentos foram realizados utilizando o modo de geração de superfície/coleta de ponta (SG/TC). No modo SG/TC, a geração de H_2 das atividades de corrosão na superfície da amostra é detectada como uma reação de oxidação na ponta (reação 3):

A geração de H_2 pode ser detectada em uma reação de oxidação (3) na ponta de Pt a um potencial de 0,0 V versus Ag/AgCl.

b) Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

Os mapas de SVET foram obtidos usando o equipamento *Applicable ElectronicsTM* que é controlado pelo *software ASET 4.0 (Automated Scanning Electrode Technique)*. A sonda isolada de Pt-Ir foi usada como eletrodo de vibração para o sistema. Uma esfera de platina de 15 μm de diâmetro foi eletrodepositada na ponta das sondas antes do início dos testes de SVET. Além disso, antes dos testes de SVET, a máquina foi calibrada usando uma fonte de corrente conectada a um eletrodo de calibração a uma distância de 150 μm . Um valor atual de 60 nA foi usado para a calibração. A condutividade da solução a ser utilizada foi introduzida no software ASET 4. Com a condutividade inserida, os valores de diferença de potencial registrados pelo SVET foram automaticamente convertidos em valores de densidade de corrente. Para o teste SVET, a sonda (vibrando nos planos perpendicular (Z) e paralelo (X) à superfície da amostra) foi colocada a (100 ± 3) μm acima da superfície. A amplitude de vibração foi de 19 μm e as frequências de vibração da sonda foram de 174 Hz (X) e 73 Hz (Z), sendo obtidos 35 x 25 pontos para cada mapa SVET. O intervalo de tempo entre cada ponto de dado de densidade de corrente adquirido foi de 0,5 s e o intervalo do passo de varredura foi de 200 μm . Todos os experimentos foram realizados em uma gaiola de Faraday a (20 ± 2) °C. Amostras das ligas embutidas em resina foram usadas como eletrodo de trabalho. Uma fita adesiva e a resina epóxi foram usadas como reservatório para o eletrólito. Os mapas de SVET foram obtidos a cada 1 h. Imagens *in situ* da superfície foram obtidas durante as medições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização microestrutural

5.1.1 Microscopia ótica

A Figura 9 mostra a microestrutura das três ligas em estudo, obtidas através da microscopia ótica.

Figura 9- Micrografias ótica da liga 2198 nas têmperas: (a) T3; (b) T8 e (c) T851; (d), (e), (f) e (g) das regiões mostradas nas figuras (a), (b), (c) e (f) respectivamente, as flechas vermelhas indicam a direção da deformação e as flechas amarelas as bandas de deformação. As letras A-B e C-D indicam os grãos sem e com bandas, respectivamente. Os círculos vermelhos na figura (g) evidenciam as partículas constituintes atacadas.

Fonte: autor.

A morfologia dos grãos mostrou diferenças segundo os tratamentos termomecânicos adotados. Os grãos relacionados aos tratamentos T3 e T8, indicados pelas flechas vermelhas nas Figuras 9 (d) e (e), estão alongados na direção da deformação. Isto é comum em materiais que foram extrudados ou laminados, ocasionando assim uma textura cristalográfica na direção preferencial da deformação [62]. Na liga submetida ao tratamento T851, foram observados grãos equiaxiais, o que sugere que a liga foi recristalizada, Figuras 9 (b) e (d). Além disso, em maiores ampliações (Figura 9 (g)), foi notada a presença de bandas de deformação na liga, indicadas pelas flechas amarelas. Há diferença clara entre os grãos. Nas regiões A e B, os grãos são isentos de bandas de deformação, enquanto nas regiões C e D, há bandas de deformação, o que mostra a heterogeneidade microestrutural na liga. Segundo Donatus et al. e Huang et al. [15,20] as bandas de deformação são introduzidas durante o estiramento que é parte do tratamento T851.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-EDS)

A microestrutura também é composta por partículas constituintes de escala micrométrica, como mostra a Figura 10.

Figura 10- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8: (a) partículas constituintes alinhadas na direção da deformação, (b) maior magnificação da figura (a) evidenciando o aglomerado de intermetálicos e (c) mapa de EDS obtido do ponto na figura (b).

Fonte: autor.

As partículas constituintes são formadas durante a fundição devido à baixa solubilidade de elementos de liga, principalmente o ferro no alumínio [3]. As partículas constituintes podem ser encontradas localizadas preferencialmente na direção da deformação (Figura 10 (a)), ou aglomeradas (Figura 10 (b)), ou mesmo isoladas, como mostra o círculo vermelho (Figura 10 (b)). Estas partículas são compostas principalmente de Al, Cu e Fe (Figura 10 (c)). Além disso, elas podem estar parcialmente “imersas” na liga, com apenas parte exposta ao meio, como mostra a Figura 11.

Figura 11- (a) e (b) Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851 e (c) mapa de EDS da partícula (b).

Fonte: autor.

As Figuras 11 (a) e (b) mostram micrografias obtidas por SEM de duas partículas constituintes na liga 2198-T851. Os espectros 1 e 2 correspondem aos respectivos pontos indicados na Figura 11 (a). O espectro no ponto 1 (no centro da partícula) evidencia os elementos comuns presentes nas partículas constituintes das ligas em estudo (53% Al, 35% Cu, 11% Fe). Já o espectro no ponto 2, na região em que a partícula “mergulha” na matriz, apresenta teor significativamente maior de Al e menor de Cu e Fe (73% Al, 19% Cu, 7% Fe), devido à maior interferência da matriz da liga. Este fenômeno de “imersão” de parte da partícula na matriz, é indicado na Figura 11 (b) pela flecha vermelha.

Foram analisadas mais de 100 partículas por EDS em cada liga. Na liga T851 foram observadas algumas partículas compostas apenas de Al e Cu, as

quais correspondem a 8% do total analisado as quais apresentam morfologia retangular ou circular, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12- (a) e (b) Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851 e (c) mapa de EDS da partícula (b).

Fonte: autor.

A porcentagem das partículas distribuídas na superfície de cada liga foi calculada por análise de imagem, e os resultados são mostrados na Figura 13.

Figura 13- Porcentagem de partículas constituintes na liga 2198.

Fonte: autor.

A porcentagem de partículas constituintes foi similar para as têmperas T3 e T851, e a maior porcentagem foi associada com a têmpera T8. Também foi estimada a relação Cu/Fe entre partícula e a morfologia típica para cada condição, como mostra o histograma da Figura 14.

Figura 14-Histograma da relação Cu/Fe nas partículas constituintes nas condições T3, T8 e T851.

Fonte: autor.

Ma et al. [3] observaram três grupos de intermetálicos presentes na liga 2099-T8, e os classificaram como partículas de: (a) baixo, (b) médio e (c) alto teor de cobre. Na liga deste estudo, 2198, estes grupos de partículas com teores variados de cobre não foram encontrados. Contudo, foram observadas diferenças entre as ligas. As partículas nas ligas com têmperas T3 e T8 mostraram composição similar, e relação Cu/Fe na faixa entre 2 e 3,5 com morfologias que variaram entre arredondadas e irregulares. Na liga com tempera T851, a relação Cu/Fe variou entre 2 e 7, e as partículas apresentaram morfologia irregular.

Estas dissimilaridades entre as partículas constituintes na liga deste estudo (2198) e a usada no trabalho de Ma et al. [3], ou seja, a liga 2099, são explicadas pela diferença de composição das duas ligas. A liga 2099 apresenta menos Cu e Ag, porém maior quantidade de Li, Mn e Zn quando comparado com a liga 2198 deste estudo. Está pequena diferença na composição química encontrada nas ligas de Al-Cu-Li conduzem a significativas diferenças na sua microestrutura e, conseqüentemente na resistência a corrosão. Isto explica o fato de Ma et al. [3] encontrar três tipos diferentes de partículas em sua liga. Recentemente, MacRae et al. [5] investigaram a liga 2099-T8 e encontraram cinco tipos diferentes de partículas constituintes com composições contendo Al, Cu, Fe, Mn e Zn, e algumas contendo Li. Contudo, no presente estudo, partículas constituintes compostas de Al, Cu e Fe predominaram. Isto mostra que cada liga Al-Cu-Li apresenta sua característica própria e, conseqüentemente, a resistência à corrosão de cada tipo de liga merece uma investigação particular.

5.1.3 Microscopia de Varredura por sonda Kelvin (SKPFM)

A diferença de potencial entre a matriz e as partículas constituintes foi confirmada por SKPFM. Esta técnica tem sido utilizada por muitos pesquisadores [91–94] para correlacionar os potenciais com a microestrutura do material. A Figura 15 mostra o mapa topográfico e de potencial de uma partícula constituinte na liga 2198-T8.

Figura 15-(a) imagem topográfica obtida por AFM da superfície da liga 2198-T8 sobre uma partícula constituinte rica em Cu e Fe, (b) mapa de potencial de superfície correspondente e (c) linha de potencial correspondente a figura (b).

Fonte: autor.

A estimativa da diferença de potencial entre as partículas e a matriz foi baseada na análise de 30 partículas constituintes. A Tabela 7 ilustra a média da topografia, diferença de potencial e seus desvios, com máximos e mínimos medidos nas partículas analisadas. As diferenças entre os máximos e mínimos referentes à topografia foram elevados, o que resultou em um desvio padrão também muito elevado. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de algumas partículas estarem “mergulhadas” na matriz o que ocasiona em diferença de altura com a matriz, como mostrado na Figura 11.

Tabela 7- Topografia e diferença de potencial entre as partículas constituintes presentes na liga 2198-T8.

Medidas	Topografia (altura)/ nm	Diferença de potencial / mV
Média	218	30
Desvio padrão	118	9
Máximo	547	44
Mínimo	104	15

Fonte: autor.

A diferença de potencial é devida à composição química das partículas [95–97]. Mesmo apresentando apenas Al, Cu e Fe em sua composição, a relação Cu/Fe varia (Figura 14) e, desta forma, diferentes potenciais são medidos por SKPFM. Os resultados sugerem acoplamento galvânico entre a matriz e as partículas, o que pode resultar em ataque localizado no entorno das partículas, no caso deste estudo, catódicas em relação a matriz.

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A fase nanométrica T1 (Al_2CuLi), como já mencionado, é conhecida como a principal fase endurecedora das ligas Al-Cu-Li [82,98,99]. Apresenta morfologia de plaquetas hexagonais finas, como mostra a Figura 16.

Figura 16- Micrografias obtidas por TEM das três condições de têmperas estudadas (T3, T8 e T851) evidenciando a fase T1

Fonte: autor.

A nucleação da fase T1 ocorre preferencialmente nos defeitos cristalográficos, tais como discordâncias, contornos de grão e contornos de subgrãos [80].

5.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), Figura 17, auxiliaram no estudo da presença de fases nanométricas (Figura 15) nas ligas estudadas neste trabalho.

Figura 17- Curvas de DSC da liga 2198 nas condições de têmpera T3, T8 e T851.

Fonte: autor.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) identifica a variação de energia durante a precipitação das fases dos elementos que estão em solução sólida, ou seja, as fases já precipitadas no material não interferem nos picos de precipitação [53]. Esta técnica permite obter medidas das variações de calor exotérmico (precipitação) e endotérmico (dissolução) de fases presentes com a altura do pico indicando a intensidade do evento [52]. Segundo a literatura [36,37,49,53,55,100] a precipitação da fase T1 ocorre na faixa de temperatura de 138 °C à 260 °C. O pico A é associado com a dissolução da fase δ' que ocorre entre 200°C e 250°C; o pico B é relacionado com a precipitação da fase T1; o pico C com o espessamento da fase T1 e o pico D com a dissolução da mesma fase. De acordo com a literatura [47] o envelhecimento natural causa menor precipitação da fase T1 nas ligas Al-Cu-Li. Como resultado, a liga submetida ao tratamento T3 apresenta maior quantidade de Li em solução sólida e, conseqüentemente, maior pico de precipitação da fase T1. Menores picos relacionados à fase T1 foram observados para as condições T8 e T851, indicados pelo quadrado tracejado na Figura 16. Deste modo, pode-se concluir que em ambos os tratamentos, T8 e T851, ocorreu precipitação de fase T1 durante o envelhecimento artificial no processamento, uma vez que este favorece a precipitação desta fase [101].

5.1.6 Microdureza Vickers (HV)

Os resultados de dureza das ligas estudadas são mostrados na Figura 18 e estes apoiam os resultados das curvas de DSC.

A dureza da liga T8 mostrou ser cerca de 38 HV maior do que a da liga T3. Isto era esperado, uma vez que o envelhecimento artificial favorece a precipitação de fase T1, como já mencionado. Deste modo, as ligas submetidas ao envelhecimento artificial apresentaram maior dureza quando comparadas com a liga T3 [47]. Além disso, foi observada maior variação de dureza na superfície da liga T851, pois sua microestrutura é mais heterogênea quando comparada com a das demais ligas. Isto se deve ao fato desta liga conter bandas de deformação em alguns grãos. A Figura 18 (b) mostra a variação da dureza em grãos da liga T851, com ou sem bandas de deformação. A dureza dos grãos com bandas é cerca de 26 HV maior do que a dos grãos sem bandas, pois nos grãos

com bandas de deformação há maior precipitação da fase T1. Huang [15] sugere que os grãos que contêm bandas de deformação são mais ativos por conter alta concentração de discordâncias. Isto ocorre pois, durante o envelhecimento artificial, a nucleação e crescimento da fase T1 (Al_2CuLi) se dá preferencialmente em discordâncias. Consequentemente, as bandas de deformação são reveladas preferencialmente pela corrosão preferencial desta fase durante ataque metalográfico, como pode ser observado nas Figuras 9 (g) e 18 (c) e (d).

Figura 18- (a) microdureza da liga 2198 nas tâmporas T3, T8 e T851; (b) microdureza dos grãos da liga 2198-T851; (c) e (d) micrografias obtidas por MEV da endentação no grão sem banda e com banda, respectivamente.

Fonte: autor.

5.2 Avaliação da resistência a várias formas de corrosão

5.2.1 Teste de imersão

A microestrutura das ligas Al-Cu-Li é composta pelas partículas constituintes e precipitados endurecedores. Ambos têm influência significativa no comportamento de corrosão destas ligas [2,20,102,103]. Desta forma, a superfície das ligas estudadas foi exposta a solução com 0,01 M de NaCl e o desenvolvimento de corrosão nestas foi monitorado em função do tempo, como mostra a Figura 19.

O desenvolvimento da corrosão localizada na liga T3 foi associado principalmente às partículas constituintes (PC). Este tipo de corrosão tem como principal característica o ataque em volta das partículas, devido à formação de micro células galvânicas onde as partículas atuam como áreas catódicas em relação à matriz que se comporta como anodo, resultando na formação de cavidades ou trincheiras (*trenching*). Este tipo de ataque é comum nas ligas de alumínio e, também foi observado por outros autores nas ligas 2219-T3 e 2024-T3 [73,104]. Os ataques de corrosão foram distribuídos de forma uniforme na superfície exposta da liga, como observado na Figura 19 para a condição T3. Contudo, para as condições T8 e T851, duas formas de corrosão foram identificadas, a saber, cavidades associadas às partículas constituintes, como na liga T3, e corrosão localizada severa (CLS), relacionada aos precipitados endurecedores. Estes dois tipos de ataque foram observados desde as primeiras horas de imersão. Em maiores magnificações é possível verificar diferenças na morfologia destes ataques, como mostram as Figuras 20, 21 e 22.

Figura 19- Micrografias óticas da liga 2198 nas condições T3, T8 e T851 depois de vários períodos de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Figura 20- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T3 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl, (b) e (c) ampliação do quadrado tracejado mostrando “trenching” ao redor da partícula constituinte no modo de elétrons secundários e topografia, respectivamente.

Fonte: autor.

Figura 21- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) corrosão localizada severa (CLS), a flecha indica a direção de deformação, (b) CLS, o contorno amarelo indica o grão preferencialmente atacado, (c) e (d) maior ampliação dos quadrados tracejados na figura (b).

Fonte: autor.

Figura 22- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T851 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) CLS e (b) ampliação do quadrado tracejado em (a), contorno de grão preservado e indicado pela flecha branca

Fonte: autor.

As diferenças de comportamento frente à corrosão para as três têmperas podem ser explicadas pelo histórico de fabricação destas ligas [8]. Na liga T3, o ataque tem como principal característica o “*trenching*”, Figura 20 (a). As Figuras 20 (b) e (c) mostram que este tipo de ataque é causado pela descontinuidade da matriz devido à presença da partícula.

Na liga T8 a CLS mostra uma propagação bem definida, Figura 21 (a). A seta e o contorno indica a orientação do ataque localizado na Figura 21 (b). É possível observar que este ataque segue a mesma orientação dos grãos (Figura 8(e)). Trabalhos recentes [6,20,84,105–107] mostraram que a CLS está associada com a alta eletroatividade da fase T1 (Al_2CuLi) concentrada em grãos com maior nível de deformação devido à sua orientação paralela a direção de deformação. Por este motivo, durante a deformação plástica (processamento industrial) estes grãos são mais deformados do que os outros e, conseqüentemente, o número de discordâncias e subgrãos aumentam nestes. Segundo Li et al. [83] durante o envelhecimento artificial a cinética de nucleação da fase T1 é influenciada pela energia dos defeitos. Sendo assim, grãos mais deformados têm maior densidade de discordâncias (defeitos) e, por este motivo, maior fração volumétrica da fase T1. Quando a superfície da liga é exposta a um ambiente corrosivo, a corrosão localizada se desenvolve preferencialmente nos grãos mais deformados, e se propaga ao longo dos subgrãos, gerando assim ataque no interior do grão, como mostra a Figura 21 (c) e (d).

Nas regiões de CLS da liga T851 foi observado ataque localizado preferencialmente nas bandas de deformação introduzidas durante o estiramento, Figura 22. Segundo Huang [15] durante o trabalho a frio, as tensões de cisalhamento resultantes no material se acumulam formando emaranhados de discordâncias dentro de alguns grãos. Estas são formadas em paralelo com os planos atômicos mais deformados. Assim, à medida que a deformação ocorre, o número de discordâncias aumenta. Por fim, uma banda de deformação é formada. A fase T1 precipita em linhas de discordâncias, o que ocasiona bandas com alta densidade de fase T1. Como esta fase é eletroquimicamente mais ativa que a matriz de alumínio, quando exposta a meio corrosivo a corrosão localizada se propaga ao longo dessas bandas, resultando em corrosão seletiva, ou seja, ataque intragranular com preservação do contorno de grão, Figura 22 (b). Em maiores magnificações é possível verificar o alastramento do ataque mencionado acima, como mostra na Figura 23.

Figura 23- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198- T851 após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl: (a) Corrosão localizada severa (CLS); (b) ampliação do quadrado tracejado mostrando ataque preferencial nas bandas de deformação.

Fonte: autor.

A CLS foi favorecida nas condições T8 e T851 devido ao envelhecimento artificial que acelera a nucleação da fase T1. Na condição T3, a precipitação desta fase é lenta e, por este motivo, locais de CLS não foram observados. Estes resultados foram apoiados pelas curvas de DSC, Figura 17.

5.2.2 Teste de gelificação

Durante os ensaios de imersão foi observada formação de bolhas nas regiões do entorno da CLS, em ambas as condições de tratamento, T8 e T851.

A evolução de hidrogênio que ocorre desde as primeiras horas de ensaio está associada às regiões anódicas onde a formação de cátions metálicos promove a hidrólise da água. Como produto desta reação tem-se a liberação de íons H^+ que diminuem o pH local. O ensaio de gelificação mostrou-se uma técnica simples e eficiente na identificação das regiões anódicas e catódicas para as têmperas T8 e T851, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24- (a)-(b) Macrografias da superfície das ligas 2198-T8 e 2198-T851 durante o teste de imersão em solução com 0,01 M de NaCl, (c) e (d) macrografias do ensaio de gelificação na superfície mostrando áreas anódicas e catódicas e (e)-(f) regiões mostradas nas figuras (c) e (d) com maior magnificação.

Fonte: autor.

As Figuras 24 (e) e (f) mostram que na região de CLS o pH atinge valores muito baixos. A acidificação ocorre principalmente dentro dos pites e resulta na evolução de bolhas de hidrogênio, Figuras 24 (a) e (b). Devido à baixa mobilidade iônica no agar-agar, o pH nas regiões que circundam as regiões de CLS, assume e mantém valores muito baixos. Todavia, após remoção do gel, estas regiões se mostraram brilhantes devido à proteção catódica nas áreas vizinhas aos pites de CLS. As regiões mais distantes da CLS e mais escuras correspondem à parte de coloração verde no gel. É importante, portanto, que a superfície da liga exposta a este ensaio seja observada após remoção do gel.

Segundo Ma et al. [2], Donatus et al. [20] e Araujo et al. [19] a CLS exibe características distintas do ataque localizado que é associado às

micropilhas galvânicas entre a matriz e as partículas constituintes, conforme ilustrado nas Figuras 24 (c) e (d). A área onde ocorreu ataque localizado porém distribuído de forma generalizada apresentou-se escurecida pela formação de produtos de corrosão. A dissolução preferencial dos íons de Li e de Al da fase T1 promove hidrólise e resulta na acidificação do meio e propagação da corrosão. No interior do pite associado à CLS, a diluição da solução interna ao pite é dificultada favorecendo a manutenção da acidificação local, o que é comprovado pela evolução de hidrogênio associada aos pites (Figuras 24 (a) e (b)). Consequentemente, a passivação local é impedida. Deste modo, uma diferença de potencial entre a superfície externa da liga e o interior do pite de CLS é criada, e, consequentemente, a área circundante é protegida catodicamente. As principais reações que envolvem o processo de formação da CLS são apresentadas nas equações (1) a (4) [85]:

Durante o processo de corrosão tem-se a oxidação do Al para Al^{3+} nas regiões anódicas (1), o que promove a hidrólise da água e resulta em diminuição do pH (2), além de favorecer a evolução do gás hidrogênio (3) e (4). Portanto, a formação de bolhas de hidrogênio é indicativa de pH baixo e tem sido associada com regiões de CLS. Vale destacar que a área catodicamente protegida pode ser vista em escala macroscópica, como mostra a Figura 25.

Figura 25- Macrografia da liga 2198-T851 após teste de imersão em solução de 0,01 M NaCl durante 24h.

Fonte: autor.

As regiões claras na Figura 25 estão relacionadas às áreas protegidas. As áreas mais escuras ao ataque catódico devido à geração de íons hidroxila associada às partículas constituintes, e os pontos pretos às áreas de CLS.

5.2.3 Perfilometria ótica

A profundidade da penetração da corrosão foi avaliada por perfilometria ótica (PO). Esta técnica já foi utilizada anteriormente para investigar as diferenças nas profundidades de ataque por corrosão [108]. Foram analisados 50 locais de corrosão associados às partículas constituintes e a CLS, para todas as ligas após o teste de imersão. Os resultados estimados de profundidade do ataque por PO são mostrados na Figura 26, vale destacar que foram analisados os pontos de maior profundidade.

Figura 26- Perfilometria ótica e micrografias eletrônicas de varredura da liga 2198 com várias têmperas (T3, T8 e T851) após 24h de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

A profundidade do ataque associado às partículas constituintes variou entre 1 μm a 5 μm , provavelmente devido às diferenças nos tamanhos e composição química das partículas constituintes, causando variações nas diferenças de potencial entre estas e a matriz. Por outro lado, também foram observadas variações na profundidade de ataque devido à CLS para as ligas com os tratamentos T8 e T851. A profundidade de penetração do ataque na liga T8

variou entre 8 μm e 15 μm , enquanto na liga T851 entre 8 μm e 35 μm . Essa diferença é associada à concentração e distribuição da fase T1, pois embora as curvas DSC para ambos os tratamentos tenham sido semelhantes, o histórico de fabricação das ligas foi diferente, e, portanto, aparentemente o tipo de tratamento termomecânico modifica a distribuição desta fase. Como observado pelos ensaios microdureza, a liga na condição T851 foi a que apresentou maior variação nos valores de microdureza entre grãos, o que foi atribuído a distribuição não uniforme da fase T1. Portanto, os grãos que apresentaram maior distribuição de fase T1, são aqueles cuja a penetração do ataque foi maior [8].

5.2.4 Ensaio de esfoliação

Com o intuito de verificar a resistência à esfoliação em ambas as ligas foi realizado o ensaio de corrosão, de acordo com a norma ASTM G34. A Figura 27 mostra a imagem obtida nas primeiras duas horas do ensaio de esfoliação onde se observa a formação de bolhas na superfície das amostras, em maior quantidade para as condições T8 e T851. Estes resultados estão de acordo com as análises do ensaio de imersão e gelificação.

Figura 27- Ensaio de esfoliação das ligas 2198 T3, T8 e T851 após 2 h de imersão na solução do ensaio: (a) vista geral e (b) maior magnificação.

Fonte: autor.

Como a solução deste ataque é muito agressiva, a formação de bolhas é evidenciada por toda a amostra desde as primeiras horas de imersão, a maior quantidade observada para as condições T8 e T851 está relacionada com a densidade de fase T1 que propicia a formação da CLS, o que não ocorre na condição T3, como ilustrado na Figura 19.

No final do ensaio as amostras foram cortadas na seção transversal com o objetivo de verificar a morfologia do ataque. A figura abaixo mostra a seção transversal das ligas estudadas após o ensaio de esfoliação.

Figura 28- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198 após o ensaio de esfoliação. As flechas vermelhas indicam regiões esfoliadas.

Fonte: autor.

Foi observado que ambas as ligas sofreram esfoliação, ou seja, destacamento dos grãos, conforme indicado pelas flechas na Figura 28. Porém cada condição de têmpera apresentou dissimilaridades na morfologia do ataque.

Para a condição T3 foi observada menor evolução de bolhas durante o ensaio (Figura 27) e menor quantidade de regiões esfoliadas, em comparação

com os outros tratamentos. Além disso, o ataque para esta condição foi relacionado com a direção da deformação dos grãos, Figura 29.

Figura 29- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T3 (a) após o ensaio de esfoliação: e (b) maior magnificação do quadrado tracejado em (a), a flecha vermelha indica a direção da deformação.

Fonte: autor.

É possível observar a região esfoliada na Figura 29 (a), que em maiores magnificações (Figura 29 (b)) mostra que a corrosão segue a direção preferencial da deformação. A Figura 30 mostra que para a condição T8 isto também foi observado.

Figura 30- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8: (a-c) após ensaio de esfoliação e (d) microestrutura da liga na seção transversal. As flechas vermelhas indicam a direção da deformação.

Fonte: autor.

A Figura 30 (a) mostra uma região esfoliada da liga T8, a qual, em maiores magnificações (Figura 30 (b)) evidencia a região esfoliada e, abaixo dela, (Figura 30 (c)) a corrosão dos grãos, que seguem a direção da deformação. Este resultado é confirmado quando se compara a Figura 30 (c) com a micrografia da seção transversal da liga (Figura 30 (d)). Desta forma, assim como no ensaio de imersão ocorre ataque preferencial dos grãos na direção da deformação (indicada pelas flechas vermelhas). Para a liga T851 também foram observadas similaridades com o ensaio de imersão, como mostra a Figura 31.

Figura 31- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T851: (a-c) após ensaio de esfoliação e (d) microestrutura da liga na seção transversal. As flechas vermelhas indicam as bandas de deformação.

Fonte: autor.

A Figura 31 (a) mostra a região esfoliada da liga T851, similarmente às Figuras 29 e 30 (a). Contudo, em maiores magnificações é observado o ataque na região dos grãos, assim como na condição T8, como mostram as Figuras 31 (b) e (c). A Figura 31 (d) mostra a microestrutura da liga na seção transversal evidenciando os grãos. As flechas vermelhas evidenciam as bandas de deformação, assim como observado na Figura 9 (g). Assim como no ensaio de imersão, ocorre ataque nas bandas de deformação. Em maiores magnificações é possível observar as características do ataque para as ligas T8 e T851, Figura 32.

Figura 32- Micrografias obtidas por SEM das ligas 2198 T8 e T851 após ensaio de esfoliação. As letras A e B representam os grão não corroídos e corroídos, respectivamente, e as flechas vermelhas e amarelas os contornos de grãos e as bandas de deformação.

Fonte: autor.

Ambas as ligas T8 e T851 apresentaram corrosão dos grãos na seção transversal. Alguns grãos não foram atacados e outros foram, representados pelas letras A e B, respectivamente. Para a condição T8 foi observada a preservação dos contornos de grãos, como mostra a flecha vermelha. Para a condição T851, assim como no ensaio de imersão no ensaio de esfoliação ocorreu ataque preferencial nas bandas de deformação (flecha amarela), dentro dos grãos mais ativos. Assim como no ensaio de imersão (Figura 22 (b)) houve

preservação dos contornos, o que foi confirmado pelos mapas de EDS, os quais evidenciaram redeposição de cobre sobre os mesmos, como mostra a Figura 33.

Figura 33- Mapas de EDS da liga 2198-T851 confirmando a redeposição de Cu nos contornos de grãos não corroídos e nas bordas das regiões corroídas.

Fonte: autor.

5.2.5 Ensaio de corrosão intergranular

O ensaio de corrosão intergranular foi realizado de acordo com a norma ASTM- G110. A Figura 34 mostra as ligas T3, T8 e T851 após o ensaio.

Figura 34- Macrografia obtidas por microscopia ótica (acima) e micrografia obtidas por SEM (abaixo) das ligas em estudo após o ensaio de corrosão intergranular evidenciando a formação do produto de corrosão.

Fonte: autor.

Como a solução do ensaio de corrosão intergranular é muito agressiva, ambas as ligas apresentaram grande quantidade de produtos de corrosão na superfície das amostras. Assim como no teste de esfoliação, foram analisadas as ligas na seção transversal. A iniciação e propagação da corrosão está associada com a atividade da fase T1 e este ataque não é restrito apenas à superfície, mas se propaga além dela [84]. Deste modo, a corrosão intergranular pode ser observada na seção transversal. A Figura 35 mostra o tipo de ataque observado durante o ensaio de corrosão intergranular.

Figura 35- Macrografia (a-c) e micrografias obtidas por SEM (d-i) das ligas após ensaio de corrosão intergranular. Os traços brancos e vermelhos indicam, respectivamente, a região de corte das amostras e a separação entre a resina e amostra.

Fonte: autor.

O ataque generalizado observado para a têmpera T3 (Figura 35 (d-e)), foi similar ao observado por Sheppard et al, [109] ao estudarem a resistência a

corrosão intergranular do alumínio com alto grau de pureza. Em maiores aumentos foram observadas camadas esfoliadas, como mostra a Figura 36.

Figura 36- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T3 após o teste de corrosão intergranular, a flecha vermelha indica a região esfoliada.

Fonte: autor.

Este tipo de ataque foi similar ao observado no ensaio de esfoliação (Figuras 28 e 29). Para a condição T8 foi observada maior penetração do ataque, em relação com a têmpera T3, como mostram a Figura 35 (f) e (g). Contudo, em maiores magnificações, foram observados dois tipos de ataque na liga 2198-T8: intergranular e intragranular, como mostra a Figura 37.

Figura 37- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T8 após o teste de corrosão intergranular: (a) menor magnificação e (b) maior magnificação da região tracejada em (a). As flechas e as letras vermelhas e amarelas indicam as regiões com ataque intergranular e intragranular, respectivamente.

Fonte: autor.

Como mostra a Figura 37 (a) o ataque intragranular (flecha amarela) foi observado em maiores profundidades, enquanto o ataque intergranular, predominantemente em regiões próximas à superfície (flecha vermelha). Em maiores aumentos (Figura 37 (b)) é observado que estes dois tipos de corrosão ocorrem em regiões separadas, como indicado em A e B. Trabalhos recentes

[19,20,101] mostraram que os caminhos da corrosão nos grãos das ligas são diferentes pois dependem da orientação cristalográfica. Kertz et al. [110] observaram que o tempo-temperatura para o ataque intergranular e intragranular eram virtualmente coincidentes, e ambos relacionados à fase T1, tanto no subgrãos como nos contornos de grãos. Para a condição T851, assim como no ensaio de imersão e de esfoliação foi observado ataque nas bandas de deformação, como mostra a Figura 38.

Figura 38- Micrografia obtida por SEM da liga 2198-T851 após o ensaio de corrosão intergranular: (a) imagem de região corroída e (b) maior magnificação da região tracejada em (a). As flechas amarela indicam a corrosão intragranular e a direção cristalográfica.

Fonte: autor.

A teoria de propagação cristalográfica da CLS nas ligas Al-Cu-Li pode ser comparada ao movimento de discordâncias através dos planos de deslizamentos durante a deformação. Portanto, estes grãos apresentam ataque cristalográfico alinhado no plano $\{111\}$ $[111]$. A corrosão intergranular também é atribuída à fase T1, entre as bandas. Apenas para as condições T8 e T851 foi verificada redeposição de cobre nos contornos de grãos, como mostram os mapas de EDS nas Figuras 39 e 40.

Figura 39- Mapas de EDS da liga 2198-T8 confirmado a redeposição de Cu nos contornos de grãos dos grãos corroídos.

Fonte: autor.

Figura 40- Mapas de EDS da liga 2198-T851 confirmado a redeposição de Cu nos contornos de grãos dos grãos corroídos.

Fonte: autor.

Como mencionando anteriormente, as condições T8 e T851 apresentam ataque intragranular (Figura 32) devido à dissolução seletiva de alguns grãos que são termodinamicamente mais ativos devido a precipitação da fase T1. Quando se tem o ataque no interior do grão parte do cobre se redeposita nas regiões catódicas (contornos de grãos) [112]. Assim, os contornos tornam-se ricos em cobre como indicado nos mapas de EDS (Figuras 33, 39 e 40). Sabe-se que este fenômeno acelera os processos de corrosão devido à formação de pilhas entre os contornos e o interior dos grãos [113]. Desta forma, verifica-se que as condições T8 e T851 apresentam maior reatividade nos testes de corrosão mencionados

Afim de se verificar a extensão da propagação da corrosão intergranular, a profundidade do ataque relacionado às três têmperas foi calculada, como mostra a Figura 41.

Figura 41- Média da profundidade do ataque associado à corrosão intergranular para a liga 2198 nas três têmperas, T3, T8 e T851.

Fonte: autor.

A penetração média do ataque nas têmperas T8 e T851 foi da ordem de 48 µm, ou seja, cerca de duas vezes superior à da condição T3. Este resultado mostra a influência da fase T1 no comportamento à corrosão destas ligas, e está de acordo com o resultado de perfilometria para o ensaio de imersão (Figura 26) que apresentou maiores profundidades para as ligas T8 e T851 em relação à T3.

5.3 Ensaios eletroquímicos

5.3.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Medidas do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo de imersão na solução 0,01 M NaCl são mostradas na Figura 42.

Figura 42- Potencial de circuito aberto da liga 2198 nas condições de têmperas T3, T8 e T851 em solução de 0,01 M NaCl.

Fonte: autor.

Os valores de OCP para a liga T3 foram cerca de 0,1 V mais nobres do que para as outras têmperas (T8 e T851). Os valores menos negativos no caso da liga T3 podem ser explicados pelo menor teor de fase T1 nesta liga. Além disso, a queda de potencial inicial observada para estas últimas têmperas não foi observada para a têmpera T3. Estes resultados mostram que o envelhecimento artificial desempenha papel preponderante no comportamento eletroquímico da liga 2198. A queda no OCP é relacionada com o ataque ao óxido formado ao ar no meio de ensaio, o que aparentemente foi favorecido nas ligas com maiores teores de fase T1. O ataque corrosivo na liga T3 ocorreu principalmente nas áreas em torno das partículas constituintes, ou seja, o filme passivo remanescente em grande parte da superfície foi responsável pela manutenção dos valores de OCP medidos ao longo do ensaio. As oscilações de potencial observadas devem estar

relacionadas ao ataque do filme em torno das partículas, dissolução preferencial de íons de Li e Al e, eventualmente, redeposição de cobre. A remoção do filme passivo em maior proporção nas tâmporas T8 e T851, por sua vez, resultou na diminuição dos valores de OCP observada no início do ensaio. Huang [6] relacionaram o efeito do tempo de envelhecimento com as alterações de OCP na liga 1460. Os autores correlacionaram valores de OCP menores com tempos de envelhecimento mais longos, e atribuíram este efeito ao aumento do teor da fase T1 para tempos de envelhecimento prolongados.

5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os resultados de EIS em função do tempo são mostrados na Figura 43 pelos diagramas de Nyquist, módulo de impedância e ângulo de fase de Bode.

Figura 43- Comparação entre os resultados do EIS para a liga 2198 nas condições T3, T8 e T851 em vários períodos de imersão em solução com 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Os espectros de EIS para as três condições de tratamento estudadas (T3, T8 e T851) apresentaram diminuição dos valores de impedância no decorrer do tempo de exposição ao eletrólito. Maiores arcos capacitivos nas regiões de altas para médias frequências foram obtidos para a temperatura T3 em relação às temperaturas T8 e T851, onde foram observados maiores impedâncias desde as primeiras horas de imersão. Foi observada diminuição da impedância para as três temperaturas, e após 24h as respostas de impedância das três condições eram similares. Nas baixas frequências é observado controle por processos difusionais para as três condições estudadas durante o período de ensaio. O controle difusional se tornou cada vez mais predominante com o decorrer do teste para a liga T3. Pelo menos duas constantes de tempo foram indicadas nos resultados para as condições estudadas. Os resultados das altas para médias frequências foram ajustados a circuito elétrico equivalente, usando um par CPE//R. Um elemento de fase constante (CPE) foi usado em vez de um capacitor ideal devido à heterogeneidade da superfície, como já mencionado na literatura [114,115]. Os valores obtidos de CPE1, R1 e α_1 estão mostrados na Figura 44.

Figura 44- Evolução dos valores de CPE1, R1 e α 1 para a liga nas condições T3, T8 e T851 durante 24 horas em solução de 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Os valores de CPE obtidos entre $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ e $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ indicam que esta constante de tempo está relacionada a processos de transferência de carga acoplados ao carregamento da dupla camada elétrica. O ajuste de circuito com valores de qui-quadrado da ordem de 10^{-4} foram obtidos para as temperaturas T8 e T851, e de 10^{-3} para a T3. A camada de óxido remanescente na superfície também tem contribuição nesta constante de tempo. O aumento inicial em R que foi acompanhado por diminuição nos valores de CPE, indica redução inicial na atividade da superfície que poderia acontecer devido à remoção inicial das partículas mais ativas da superfície. Subsequentemente, a diminuição de R e aumento de CPE indicam que novos locais da superfície exposta são ativados, resultando em maior proporção de áreas eletroquimicamente ativas na superfície. Isto foi apoiado pelo monitoramento da superfície por observação com o tempo (teste de imersão). Os valores de α aumentaram com o tempo de cerca 0,8 a 0,9, o que apoia a hipótese de remoção de precipitados da superfície. Os resultados também mostraram que a liga relacionada ao menor CPE e maiores valores de R

foi a T3, ou seja, a liga com menor atividade eletroquímica em comparação às testadas, como também indicado nos resultados de monitoramento do OCP.

5.3.3 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Curvas de polarização anódicas e catódicas também foram obtidas a fim de se estudar as reações na superfície de cada liga, Figura 45.

Figura 45- Curvas de polarização para liga 2198 nas condições de temperaturas T3, T8 e T851 em solução de 0,01 M de NaCl: (a) anódica e (b) catódica.

Fonte: autor.

A Figura 45 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica após 15 minutos de imersão em solução com 0,01 M de NaCl. A principal diferença observada entre os materiais testados foi no potencial de corrosão. Os potenciais mais nobres foram relacionadas com a temperatura T3, como já havia sido indicado na Figura 42. Considerando que não há grandes diferenças de composição química entre as ligas e a quantidade de partículas constituintes nas temperaturas T3 e T8 são similares, os resultados sugerem que essa diferença se deve à desproporção na densidade de fase T1 entre as ligas.

Buchheit [11] estudaram a liga 2099 e verificaram que o potencial de corrosão da fase T1 é mais negativo que o da matriz e das outras fases presentes na liga em estudo. Uma maior proporção desta fase nas ligas envelhecidas artificialmente seria a causa dos menores potenciais. Na Figura 45 os pontos indicados pelas setas no gráfico representam, no caso das curvas anódicas, uma sobretensão de +100 mV, e, no caso das curvas catódicas, uma sobretensão de -100 mV, em relação ao potencial de circuito aberto de cada liga. Dessa forma, foi possível comparar as taxas das reações anódicas e catódicas relacionadas às

diferentes ligas, para uma mesma sobretensão. Os valores de densidade de corrente medidos, sejam relativos as correntes anódica ou catódica, foram muito próximos para todas as três condições de têmpera estudadas. As curvas de polarização anódica mostram reações anódicas altamente despolarizadas observando-se grande aumento de corrente mesmo para baixas sobretensões. Este aumento de corrente indica que o potencial de corrosão das ligas estudadas está acima do potencial de quebra do filme passivo e o ataque localizado ocorre no potencial de corrosão das ligas, o que de fato foi observado, Figura 19. Além disso, após a polarização anódica a liga T3 apresentou ataque localizado o que não foi observado durante o teste de imersão, como mostra a Figura 46. Na polarização catódica, os íons hidroxila gerados pela reação de redução do oxigênio, predominantemente nas partículas catódicas, podem causar ataque ao óxido na superfície.

As curvas de polarização catódica, Figura 45 (b), mostraram controle por difusão de oxigênio em grande faixa de potenciais com valores de densidade de corrente catódica muito próximos para todas as condições. Dessa forma, pode ser concluído que não foi possível diferenciar o comportamento eletroquímico associado às três condições de têmpera estudadas por meio de curvas de polarização, ou por medidas de potencial de circuito aberto ou por espectroscopia de impedância eletroquímica, ou seja, pelas técnicas eletroquímicas globais adotadas. Consequentemente, foi necessário utilizar técnicas eletroquímicas locais para investigar se o comportamento eletroquímico das ligas poderia ser diferenciado.

Figura 46- Micrografias obtidas por MEV da liga T3 após a polarização anódica: (a) menor magnificação e (b) maior magnificação.

Fonte: autor.

5.3.4 Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

A evolução de hidrogênio observada para as condições de tempera T8 e T851 em regiões próximas à CLS é um indicativo do baixo pH e está relacionada com o desenvolvimento da CLS. Isto foi confirmado pela análise da liga submetida ao tratamento T851 por microscopia eletroquímica de varredura (SECM). Esta técnica permitiu mapear os locais de evolução de hidrogênio durante a corrosão da liga e associa-los às regiões de CLS por meio do estudo eletroquímico. As bolhas de hidrogênio geradas próximo aos locais de CLS foram detectadas pela sonda do SECM polarizada no potencial de 0 V. Neste potencial ocorre a oxidação do H₂, segundo a equação 5, e esta pode ser identificada por SECM, como pode ser observado na Figura 47, para 2h de exposição ao meio corrosivo.

Figura 47- Mapas SECM da liga 2198-T851 imersa em solução de NaCl 0,01 M.

Fonte: autor.

Na Figura 47, a escala de cor fornece uma indicação da intensidade da corrente para a reação de oxidação do hidrogênio gerado na superfície. Após 40 minutos de imersão foi possível observar atividade eletroquímica na superfície, no entanto, ainda não eram observados locais de CLS. Após 2 h de imersão, foi

detectada evolução de hidrogênio em uma região e a corrente de oxidação máxima associada foi cerca de 40 nA. Para 4h de imersão, foi identificado novo local de evolução de hidrogênio. No entanto, neste momento, havia acúmulo de produtos de corrosão na superfície o que resultou em diminuição no valor máximo da corrente em relação à medida anteriormente obtida. A Figura 48 mostra a superfície após o ensaio e os pontos de CLS associadas com a corrente de oxidação estimada.

É possível notar que os pontos 1 e 2 identificados nos mapas de SECM foram relacionados com os locais de CLS (Figuras 48 (a) e (b)). Nas Figuras 48 (c) e (d) é notado acúmulo de produtos de corrosão, mas após remoção destes produtos (Figura 48 (e) e (f)) as regiões de CLS são identificadas, o que apoia a sugestão que o acúmulo destes produtos é a causa para a diminuição dos valores de corrente no decorrer do ensaio.

Figura 48- (a) Mapa SECM da superfície da liga 2198-T851 após 4h de exposição em solução de NaCl 0,01 M; (b) superfície da liga após o teste; locais 1 e 2 associados a CLS (c) e (e) antes de “desmutting”; (d) e (f) após “desmutting”.

Fonte: autor.

5.3.5 Técnica do eletrodo vibratório (SVET)

O desenvolvimento da corrosão localizada nas ligas estudadas também foi monitorado pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET), sendo escolhido para este estudo as ligas T3 e T851, com o intuito de verificar o efeito das diferenças entre o envelhecimento natural e artificial na resistência à corrosão localizada. Mapas obtidos para 4h, 6h, 12h e 24h são mostrados na Figura 49. Os mapas de densidade de corrente iônica permitiram monitorar a evolução das áreas de corrosão com o tempo e avaliar as correntes anódicas e catódicas na superfície de ambas as ligas.

Maiores correntes anódicas foram obtidas para a liga T851 quando comparada com a liga com a têmpera T3. Como já mencionado, a liga T851 desenvolve CLS sendo está associada com maiores densidades de corrente anódica quando comparadas com o ataque nas regiões vizinhas às partículas constituintes, caso da têmpera T3. Vale ressaltar que como as correntes relativas à condição T851 foram bem maiores do que para a condição T3, não foi possível detectar as correntes associadas aos ataques de corrosão relacionados às partículas constituintes.

Figura 49- (a) mapas de densidade de corrente iônica para as condições T3 e T851 em solução de 0,005 M de NaCl, (b) e (c) superfície final após o ensaio de ambas as ligas e (d)-(e) regiões em maiores magnificações das figuras (b) e (c).

Fonte: autor.

Após o ensaio, as superfícies das ligas foram analisadas, Figuras 49 (b) e (d). As Figuras 49 (b) e (c) mostram a superfície da liga T3 evidenciando o ataque associado às partículas constituintes, como também no teste de imersão. No caso da liga na condição T851, duas regiões de CLS foram observadas, identificadas como 1 e 2 na Figura 49 (a). Os valores de densidade de corrente nos pontos 1 e 2, associados à CLS na liga T851, variaram entre $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e valores acima de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em maiores ampliações pode ser confirmado o ataque localizado, Figuras 49 (e) e (f).

As diferenças entre o comportamento eletroquímico relacionado com as têmperas T3 e T851 são mais evidentes quando são comparadas as linhas de corrente para cada tratamento em função do tempo, como mostra a Figura 50.

Figura 50- (a) mapas de densidade de corrente iônica para a liga 2198 nas têmperas T3 e T851 após 24h de exposição em solução 0,005 M de NaCl, (b) linhas de corrente correspondentes a figura (a).

Fonte: autor.

A Figura 50 (b) mostra como a corrente variou no decorrer do ensaio, na região traçada (Figura 50 (a)). Para a têmpera T3 são observadas baixas correntes, e pouca alteração durante o ensaio. A corrente na superfície da liga T851, todavia, mostra altos valores de corrente no ponto de CLS, e acentuada variação da altura do pico de corrente ao longo do tempo de ensaio. Esta variação nos dois locais de CLS indicados na Figura 49 (a), 1 e 2, é evidente na Figura 51.

Figura 51- (a) mapas de densidade de corrente iônica para liga T851 e (b) pontos de corrente correspondente a figura (a).

Fonte: autor.

Como mencionado anteriormente, na liga com têmpera T851 foram observados dois locais de CLS durante o ensaio. Desta forma, foi analisada a variação de corrente em função do tempo de ensaio em local associado aos pontos 1 e 2, como mostra a Figura 51 (a). Os valores de corrente nestes pontos ao longo do tempo são mostrados na Figura 51 (b). A curva referente ao ponto 1 mostra que os valores de corrente diminuíram a partir de 10h, o que foi associado

ao acúmulo de produtos de corrosão. Contudo, as densidades de corrente no ponto 2 oscilaram durante o ensaio, devido à deposição de produtos de corrosão e o desprendimento destes para o meio. Segundo Araujo [19], a diminuição eventual de corrente durante o ensaio ocorre devido ao acúmulo de produtos de corrosão sobre os locais de CLS. Estes produtos, todavia, podem ser removidos da superfície e adentrar a solução, liberando novamente o acesso do meio corrosivo à superfície da liga, e, resultando em novo aumento de corrente. As regiões corroídas associadas aos pontos 1 e 2 são mostradas em maiores magnificações na figura 52.

Figura 52- Sítios 1 e 2 de CLS associados ao mapa de densidade de corrente iônica da liga T851: (a) e (b) antes do desmutting e (c) e (d) após desmutting.

Fonte: autor.

A Figura 52 mostra que produtos de corrosão nas áreas de CLS podem de fato explicar a diminuição eventual de corrente ao longo do ensaio. Após remoção destes produtos é possível observar os locais e a extensão do ataque (Figuras 52 (c) e (d)). Desta forma, os resultados de SVET e SECM revelam que os produtos de corrosão desempenham papel fundamental nas medidas de corrente localizada.

5.4 Mecanismos de corrosão

Com base nos resultados obtidos foram propostos mecanismos de corrosão para cada condição de têmpera, conforme ilustram as Figuras 53, 54 e 55.

Figura 53- Mecanismo de corrosão relacionado com as partículas constituintes: (a) superfície após polimento, (b) partícula constituinte, (c) reações de corrosão durante a imersão em solução aquosa aerada contendo íons cloreto, (d) corrosão após exposição à solução e (e) superfície final após o ensaio.

Fonte: autor.

Para a condição T3 (Figura 53), a corrosão tem início nas áreas no entorno das partículas constituintes que estão preferencialmente localizadas ao longo da direção da deformação (Figura 53 (a)). A Figura 53 (b) mostra uma partícula constituinte na seção transversal, antes do início do processo de corrosão. As reações anódicas na matriz, nas áreas no entorno das partículas constituintes resultam no enriquecimento em cobre devido à dissolução preferencial do alumínio e lítio, e estas são contrabalanceadas pela redução de oxigênio que acontece sobre as partículas constituintes, Figura 53 (c). Estes processos resultam no “cavidade”, Figura 53 (d), como observado na Figura 19. O ataque relacionado às partículas constituintes é superficial, Figura 53 (e), como observado pelos resultados de perfilometria (Figura 26). O “cavidade” ocorre na liga 2198 com as têmperas T8 e T851 devido ao comportamento catódico das partículas constituintes. Porém, nestas duas últimas condições, a CLS predomina, como ilustram as Figuras 54 e 55.

Figura 54- Mecanismo de corrosão para a condição de têmpera T8: (a) superfície após o polimento; (b) grãos com maior densidade fase T1 (c); (d) e (e) reações de corrosão durante a imersão em solução contendo íons cloreto; (f) corrosão após exposição à solução de ensaio.

Fonte: autor.

Figura 55- Mecanismo de corrosão para a condição T851: (a) superfície após o polimento, (b) grãos com maior densidade fase T1 (c); (d) e (e) reações de corrosão durante exposição a solução contendo íons cloreto, (f) corrosão após exposição à solução de ensaio.

Fonte: autor.

A deformação plástica dos grãos depende da orientação dos mesmos e, conseqüentemente, alguns grãos são mais deformados do que outros, Figura 54 (a). Assumindo que o grão B é mais deformado do que os grãos A e C, a densidade de fase T1 será maior dentro deste grão, Figura 54 (b). Na liga T851, o

estiramento antes do envelhecimento artificial favorece a formação de bandas de deformação em alguns grãos, Figura 55 (a), e a precipitação preferencial da fase T1 nestes, Figura 55 (b). A maioria dos elementos ativos na fase T1 (Al e Li) são preferencialmente dissolvidos, Figuras 54 e 55 (c), ocorrendo o enriquecimento em cobre, e, conseqüentemente, a inversão de polaridade com a matriz da liga passando a ser atacada, Figuras 54 e 55 (d). Por fim, ocorre o ataque cristalográfico (Figuras 54 e 55 (e)) que tem como principal característica a evolução de hidrogênio, Figuras 54 e 55 (f). A precipitação da fase T1 dentro dos grãos da liga com têmperas T8 e T851 explica o ataque intragranular observado. Contudo, o mecanismo de propagação da corrosão para estas duas condições é diferente. Na condição T8, o ataque dos grãos mais deformados foi observado, (Figura 21). Para a condição T851, a CLS está relacionada com a dissolução seletiva das bandas de deformação (Figura 22). Devido à diferença de potencial entre as bandas (com um grande número de fases T1) e a matriz com baixo teor de T1, envolvendo as bandas, a propagação do ataque de corrosão ocorre ao longo das bandas de deslizamento, Figura 55 (e).

Baseado nas características microestruturais da liga T851, o processo de formação e evolução de H_2 que ocorre próximo aos locais de CLS, cuja presença foi detectada por SECM, é ilustrado na Figura 56.

Figura 56- Diagrama esquemático do mecanismo proposto para detecção da evolução H_2 na corrosão localizada severa (CLS) na AA2198-T851 via SECM: (a) microestrutura esquemática da liga, (b) ataque na matriz, (c) detecção de íons H^+ , d) deposição dos produtos de corrosão, (e) formação da CLS e (f) mapas SECM obtidos em (c) e (d).

Fonte: autor.

Na Figura 56 (a) é mostrada a microestrutura típica da liga 2198-T851. O grão A apresenta maior densidade de fase T1 em relação à vizinhança e será preferencialmente corroído. Durante o processo de corrosão, a fase T1 é inicialmente anódica em relação à matriz mas, com o tempo de ensaio, está se torna catódica, como ilustra as Figuras 54 e 55 (d-e). Consequentemente a matriz é corroída e os íons Al^{+3} são gerados dentro do pite, Figura 56 (b). A penetração da CLS aumenta com o tempo. Dentro do pite, a presença dos íons Al^{+3} promove a hidrólise e os íons H^+ em excesso dentro do pite causam a diminuição local do pH, como foi observado no ensaio de gelificação (Figura 24), resultando na formação de bolhas de H_2 . A sonda do SECM detecta o H_2 gerado, como ilustra a Figura 56 (c). Na parte externa do pite, em meios neutros e aerados, ocorre a redução do O_2 produzindo OH^- os quais, ao se combinarem com os íons Al^{3+} causam a precipitação do produto de corrosão $\text{Al}(\text{OH})_3$ nas áreas do entorno, ou “boca” do pite. O acúmulo de produtos de corrosão e consequente obstrução da entrada do pite, dificulta a evolução do H_2 (Figura 56 (d) e (e)). A Figura 56 (f) ilustra a diferença de sinal medido pela sonda de SECM devido à formação dos produtos de corrosão.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem as seguintes conclusões:

(1) O mecanismo de corrosão relacionado à têmpera T3 deve-se à formação de células microgalvânicas entre as partículas constituintes, catódicas, e a matriz, anódica, resultando em ataque em torno das partículas com formação de cavidades ou trincheiras (*cavidades*).

(2) Ambas as têmperas, T8 e T851, resultaram em susceptibilidade à corrosão localizada severa (CLS), porém o mecanismo de propagação desta foi dependente do tratamento termomecânico (T8 e T851).

(3) O desenvolvimento de corrosão localizada severa (CLS) foi associado com evolução de hidrogênio na borda do pite de CLS em consequência do ataque à fase T1.

(4) A CLS na liga 2198 com tratamento T8 teve início nos grãos mais ativos eletroquimicamente e sua morfologia foi diretamente relacionada à microestrutura da liga.

(5) Na liga 2198 com tratamento T851, a CLS foi iniciada nas bandas de deformação introduzidas nos grãos durante a etapa de estiramento (alívio de tensões), e sua morfologia foi relacionada com a dissolução preferencial da fase T1 ao longo das bandas de deformação.

(6) Os resultados demonstraram que a microestrutura e os mecanismos de corrosão da liga 2198 são fortemente afetados pelos seus tratamentos termomecânicos.

(7) Os resultados apontaram o papel principal da fase T1 na resistência à corrosão da liga 2198 com maiores correntes de corrosão sendo observadas para as ligas com etapa de envelhecimento artificial em relação ao envelhecimento natural.

(8) O acúmulo de produtos de corrosão nos locais relacionados a CLS tem importante papel no processo de corrosão e, conseqüentemente, nas medidas eletroquímicas locais (SECM e SVET).

(9) Não foi possível diferenciar entre o comportamento eletroquímico da liga 2198 com os três tratamentos termomecânicos testados pelas técnicas eletroquímicas globais (OCP, EIS e polarização), mas foi possível observar

diferenças entre os comportamentos pela técnica eletroquímica local de varredura do eletrodo vibratório (SVET).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento da liga 2198 com diferentes têmperas durante o processo de anodização.
- Estudar o efeito do pré-tratamento (antes da anodização) no comportamento das partículas constituintes.
- Avaliar o efeito da eliminação das etapas do pré-tratamento na superfície das ligas nas camadas anódicas formadas.
- Investigar o comportamento eletroquímico das partículas constituintes durante o processo de anodização em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA).
- Avaliar o efeito da selagem da camada anodizada por tratamentos com íons de cério.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZOU, Y.; CHEN, X. Corrosion behavior of 2198 Al – Cu – Li alloy in different aging stages in 3 . 5 wt % NaCl aqueous solution. **Journal of Materials Research**. V 33, p. 1011-1022. 2018.
- [2] MA, Y. et al. Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation. **Corrosion Science**, v. 107, p. 41–48, 2016.
- [3] MA, Y. et al. Distribution of intermetallics in an AA 2099-T8 aluminium alloy extrusion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1–2, p. 46–53, 2011.
- [4] CAVALIERE, P. et al. Effect of anisotropy on fatigue properties of 2198 Al-Li plates joined by friction stir welding. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 6, p. 1856–1865, 2009.
- [5] MACRAE, C. M. et al. An Examination of the Composition and Microstructure of Coarse Intermetallic Particles in AA2099-T8, Including Li Detection. **Microscopy and Microanalysis**, n. June, p. 1–17, 2018.
- [6] HUANG, J. LEI et al. Correlation of intergranular corrosion behaviour with microstructure in Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Science**, v. 139, n. May, p. 215–226, 2018.
- [7] LIN, Y.; ZHENG, Z. Q.; LI, S. C. Effect of solution treatment on microstructures and mechanical properties of 2099 Al-Li alloy. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 61–71, 2014.
- [8] RIOJA, R. J.; LIU, J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3325–3337, 2012.
- [9] WANHILL, R. J. H. **Aerospace Applications of Aluminum-Lithium Alloys**. Elsevier Inc., 2013.
- [10] ABD EL-ATY, A. et al. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 10, p. 49–67, 2018.

- [11] BUCHHEIT, R. G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity. **Corrosion**, v. 46, n. 8, p. 610–617, 1990.
- [12] PRASAD, N. E.; RAMACHANDRAN, T. R. **Phase Diagrams and Phase Reactions in Al-Li Alloys**. Elsevier Inc., 2013.
- [13] DESCHAMPS, A. et al. Precipitation in Al-Cu-Li Alloys: from the Kinetics of T1 Phase Precipitation to Microstructure Development in Friction Stir Welds. **13th International Conference on Aluminum Alloys**, p. 1145–1154, 2012.
- [14] MA, Y.-L. et al. Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al-Cu-Li alloy. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 26, p. 1472–1481, 2016.
- [15] HUANG, W. et al. Correlation between localized plastic deformation and localized corrosion in AA2099 aluminum-lithium alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 838–842, 2016.
- [16] ZOU, Y.; CHEN, X.; CHEN, B. Corrosion behavior of 2198 Al–Cu–Li alloy in different aging stages in 3.5 wt% NaCl aqueous solution. **Journal of Materials Research**, n. March, p. 1–12, 2018.
- [17] LI, H. Y.; KANG, W.; LU, X. C. Effect of age-forming on microstructure, mechanical and corrosion properties of a novel Al-Li alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 640, p. 210–218, 2015.
- [18] BALBO, A. et al. Electrochemical behaviour of AA2198 and AA2139 in neutral solutions. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 8, p. 796–802, 2015.
- [19] SOUSA ARAUJO, J. V. DE et al. On the severe localized corrosion susceptibility of the AA2198-T851 alloy. **Corrosion Science**, v. 133, n. November 2017, p. 132–140, 2018.
- [20] DONATUS, U. et al. On the AA2198-T851 alloy microstructure and its correlation with localized corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 131, n. December, p. 300–309, 2018.

- [21] MORETO, J. A. et al. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication. **Corrosion Science**, v. 84, p. 30–41, 2014.
- [22] STARKE, E. A. **Historical Development and Present Status of Aluminum-Lithium Alloys**. Elsevier Inc., 2013.
- [23] ZHANG, X. et al. The propagation of localized corrosion in Al-Cu-Li alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 745–749, 2016.
- [24] MOROZ, I.; ALCÂNTARA, N. G. DE; SANTOS, J. F. DOS. Caracterização microestrutural e propriedades mecânicas da liga de alumínio 2198-T851 em configuração tailored blank soldada por FSW - friction stir welding. **Soldagem e Inspecao**, v. 17, n. 1, p. 19–25, 2012.
- [25] MA, Y. et al. Crystallographic defects induced localised corrosion in AA2099-T8 aluminium alloy. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 420–424, 2015.
- [26] MA, Y. et al. Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum-lithium alloy: The role of intermetallic particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 201–210, 2015.
- [27] MA, Y. LONG et al. Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al–Li alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 6, p. 1472–1481, 2016.
- [28] LI, F. et al. Slip band formation in plastic deformation zone at crack tip in fatigue stage II of 2xxx aluminum alloys. **International Journal of Fatigue**, v. 91, p. 68–78, 2016.
- [29] LI, H. et al. Effect of Different Aging Processes on the Microstructure and Mechanical Properties of a Novel Al–Cu–Li Alloy. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 10, p. 1049–1053, 2016.
- [30] WANG, S. C.; STARINK, M. J. Precipitates and intermetallic phases in

precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 4, p. 193–215, 2005.

[31] E., A. et al. High Strength Al-Alloys: Microstructure, Corrosion and Principles of Protection. **Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys**, 2011.

[32] GAYLE, F. W.; SANDE, J. B. VANDER; MCALISTER, A. J. The Al-Li (Aluminum-Lithium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, n. 1, p. 19–20, 1984.

[33] DORIN, T.; VAHID, A.; LAMB, J. Aluminium Lithium Alloys. In: **Fundamentals of Aluminium Metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 387–438.

[34] LV, K. et al. Precipitation of T1 phase in 2198 Al–Li alloy studied by atomic-resolution HAADF-STEM. **Journal of Materials Research**, p. 1–10, 7 May 2019.

[35] SOUSA ARAUJO, J. V. DE et al. Thermomechanical treatment and corrosion resistance correlation in the AA2198 Al–Cu–Li alloy. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 2782, 2019.

[36] SIDHAR, H. et al. Impact of thermal management on post weld heat treatment efficacy in friction stir welded 2050-T3 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 330–338, 2017.

[37] SIDHAR, H.; MISHRA, R. S. Aging kinetics of friction stir welded Al-Cu-Li-Mg-Ag and Al-Cu-Li-Mg alloys. **Materials and Design**, v. 110, n. April 2017, p. 60–71, 2016.

[38] AL-LI, B.; COMMERCIAL, A. P. D. Alloys with Lithium. **Lithium**, [s.d.].

[39] KUMAI, C. et al. Influence of aging at 200 C on the corrosion resistance of Al-Li and Al-Li-Cu alloys. **Corrosion**, v. 45, n. 4, p. 294–302, 1989.

[40] MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 50, n. 1–2, p. 1–78, 2005.

[41] CALLISTER JR., WILLIAM D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and**

Engineering - An Introduction. 8th Editio ed. [s.l: s.n.].

[42] ZHANG, S. FEI et al. Ageing response of a Al-Cu-Li 2198 alloy. **Materials and Design**, v. 63, p. 368–374, 2014.

[43] AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS. **ASM Handbook Properties and selection: Nonferrous alloys and Special-purpose Materials**. v. 2

[44] VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. The Most Common Wrought Aluminium Alloys. **Corrosion of Aluminium**, p. 61–69, 2004.

[45] AFSETH, A. et al. Effect of heat treatment on filiform corrosion of aluminium alloy AA3005. **Corrosion Science**, v. 43, n. 11, p. 2093–2109, 2001.

[46] JAGAN REDDY, G.; WANHILL, R. J. H.; GOKHALE, A. A. **Mechanical working of aluminum-lithium alloys**. Elsevier Inc., 2013.

[47] PROTON, V. et al. The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium-copper-lithium alloy. **Corrosion Science**, v. 80, p. 494–502, 2014.

[48] STARINK, M. J. et al. Microstructure and strengthening of Al-Li-Cu-Mg alloys and MMCS: I. Analysis and modelling of microstructural changes. **Acta Materialia**, v. 47, n. 14, p. 3841–3853, 1999.

[49] QIN, H.; ZHANG, H.; WU, H. The evolution of precipitation and microstructure in friction stir welded 2195-T8 Al-Li alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 626, p. 322–329, 2015.

[50] XU, D. K.; ROMETSCH, P. A.; BIRBILIS, N. Improved solution treatment for an as-rolled Al-Zn-Mg-Cu alloy. Part I. Characterisation of constituent particles and overheating. **Materials Science and Engineering A**, v. 534, p. 234–243, 2012.

[51] LIU, X. Y. et al. Effects of solution treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Ag alloy. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4392–4397, 2010.

[52] WU, Y. P. et al. Precipitation kinetics of 2519A aluminum alloy based on aging

curves and DSC analysis. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 24, n. 10, p. 3076–3083, 2014.

[53] DORIN, T. et al. Quantitative description of the T_1 formation kinetics in an Al–Cu–Li alloy using differential scanning calorimetry, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. **Philosophical Magazine**, v. 94, n. 10, p. 1012–1030, 2014.

[54] MILAGRE, M. X. et al. On the microstructure characterization of the AA2098-T351 alloy welded by FSW. **Materials Characterization**, v. 140, n. February, p. 233–246, 2018.

[55] CHEN, P. S.; BHAT, B. N. Time-Temperature-Precipitation Behavior in Al-Li Alloy 2195. **Technical Report**, 2002.

[56] MALARD, B.; GEUSER, F. DE; DESCHAMPS, A. Microstructure distribution in an AA2050 T34 friction stir weld and its evolution during post-welding heat treatment. **Acta Materialia**, v. 101, p. 90–100, 2015.

[57] JO, HYUNG HO.; HIRANO, K.-I. Precipitation Processes in Al-Cu-Li Alloy Studied by DSC. **Materials Science Forum**, v. 13–14, p. 377–382, 1987.

[58] LEQUEU, P.; SMITH, K. P.; DANIÉLOU, A. Aluminum-copper-lithium alloy 2050 developed for medium to thick plate. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 6, p. 841–847, 2010.

[59] MILAGRE, M. X. et al. Comparison of the corrosion resistance of an Al – Cu alloy and an Al – Cu – Li alloy. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2019.

[60] VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. **Corrosion of Aluminium**. [s.l.: s.n.].

[61] DURSUN, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials and Design**, v. 56, p. 862–871, 2014.

[62] GABLE, B. M. et al. The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Cu-Li-X alloy.

Journal of Light Metals, v. 1, n. 14, p. 1–14, 2001.

[63] GUPTA, R. K. et al. Development and characterization of Al-Li alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 420, n. 1–2, p. 228–234, 2006.

[64] HANSEN, N.; JENSEN, D. J. Development of microstructure in FCC metals during cold work. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 357, n. 1756, p. 1447–1469, 1999.

[65] BENEDYK, J. C. International Temper Designation Systems for Wrought Aluminium Alloys: Part II - Thermally Treated (T Temper) Aluminium Alloys. **Light Metal Age**, 2010.

[66] CALLISTER JR., WILLIAM D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. 8th Editio ed. [s.l: s.n.].

[67] LEGRAND, B. **Foreword to the Original French Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2004.

[68] LALGUDI V. RAMANATHAN. **Corrosão e Seu Controle**. 3ª Edição ed. [s.l: s.n.].

[69] DONATUS, U. et al. Corrosion pathways in aluminium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 27, n. 1, p. 55–62, 2017.

[70] LI, H. YING et al. Exfoliation corrosion of T6- and T8-aged AlxCuYLizalloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, n. 4, p. 778–783, 2008.

[71] DAVIS, J. R. **Aluminium and aluminium alloys**. [s.l: s.n.].

[72] VARGEL, C. Front Matter. **Corrosion of Aluminium**, p. iii, 2004.

[73] GRILLI, R. et al. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 2855–2866, 2010.

[74] R.G. BUCHHEIT JR., J.P. MORAN, G. E. S. Localized Corrosion Behavior of

Alloy 2090- The Role of Microstructural Heterogeneity. **Corrosion**, v. 46, n. 8, p. 610–617, 1990.

[75] ALEXOPOULOS, N. D. et al. Fatigue behavior of the aeronautical Al-Li (2198) aluminum alloy under constant amplitude loading. **International Journal of Fatigue**, v. 56, p. 95–105, 2013.

[76] MARLAUD, T. et al. Electrochemical aspects of exfoliation corrosion of aluminium alloys: The effects of heat treatment. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1394–1400, 2011.

[77] PENG, Z. Effect of different aging processes on the corrosion behavior of new Al – Cu – Li – Zr – Sc alloys. **Materials and Corrosion**, n. August, p. 1–12, 2019.

[78] HOLROYD, N. J. H. et al. **Corrosion and stress corrosion of aluminum-lithium alloys**. [s.l.] Elsevier Inc., 2013.

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

[80] DECREUS, B.; DESCHAMPS, A.; DONNADIEU, P. Understanding the mechanical properties of 2198 Al-Li-Cu alloy in relation with the intra-granular and inter-granular precipitate microstructure. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 240, 2010.

[81] NISKANEN, P. et al. Corrosion of aluminum alloys containing lithium. **Corrosion Science**, v. 22, n. 4, p. 283–304, 1982.

[82] THOMPSON, B.; NOBLE, G. E. T1 (Al₂CuLi) Precipitation in Aluminum-Copper-Lithium Alloys. **Metal Science**, v. 1, n. 111, p. 167–174, 1972.

[83] LI, J. F. et al. Corrosion mechanism associated with T1 and T2 precipitates of Al-Cu-Li alloys in NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 688–693, 2008.

[84] ZHANG, X. et al. The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Science**, v. 116, p. 14–21, 2017.

- [85] LUO, C. et al. Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium-copper-lithium alloy in sodium chloride solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 61–70, 2016.
- [86] ZHANG, X. et al. The propagation of localized corrosion in Al-Cu-Li alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 745–749, 2016.
- [87] ISAACS, H. S.; ADZIC, G.; JEFFCOATE, C. S. **2000 W.R. Whitney Award Lecture**: Visualizing Corrosion. **Corrosion**, v. 56, n. 10, p. 971–978, 2000.
- [88] ALLOYS, A. et al. Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide Solution 1. v. 92, n. Reapproved, p. 92–94, 2003.
- [89] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Exfoliation Corrosion Susceptibility in 2xxx and 7xxx Aluminium Alloys. **Astm**, v. 3, n. Reapproved 2013, p. 99, 1974.
- [90] FISHMAN, A. P. Introductory Remark. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 401, n. 1, p. vii–ix, 1982.
- [91] AVILA, A.; BHUSHAN, B. Electrical measurement techniques in atomic force microscopy. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 38–51, 2010.
- [92] ZHU, Y.; SUN, K.; FRANKEL, G. S. Intermetallic Phases in Aluminum Alloys and Their Roles in Localized Corrosion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 11, p. C807–C820, 2018.
- [93] ÖRNEK, C.; ENGELBERG, D. L. SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in microstructure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 99, p. 164–171, 2015.
- [94] MECHEHOUD, F. et al. Thermally oxidized Inconel 600 and 690 nickel-based alloys characterizations by combination of global photoelectrochemistry and local near-field microscopy techniques (STM, STS, AFM, SKPFM). **Applied Surface**

Science, v. 433, p. 66–75, 2018.

[95] ANDREATTA, F.; TERRY, H.; WIT, J. H. W. DE. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6.

Corrosion Science, v. 45, n. 8, p. 1733–1746, 2003.

[96] ANDREATTA, F. et al. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell.

Electrochimica Acta, v. 48, n. 20–22, p. 3239–3247, 2003.

[97] ANDREATTA, F.; TERRY, H.; WIT, J. H. W. DE. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–

18, p. 2851–2862, 2004.

[98] PRASAD, K. S.; PRASAD, N. E.; GOKHALE, A. A. **Microstructure and Precipitate Characteristics of Aluminum-Lithium Alloys**. [s.l.] Elsevier Inc.,

2013.

[99] LI, J. F. et al. Simulation on function mechanism of T1 (Al₂CuLi) precipitate in localized corrosion of Al-Cu-Li alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, n. 50401012, p. 1268–1273, 2006.

Society of China, v. 16, n. 50401012, p. 1268–1273, 2006.

[100] DONNADIEU, P. et al. Atomic structure of T1 precipitates in Al-Li-Cu alloys revisited with HAADF-STEM imaging and small-angle X-ray scattering. **Acta Materialia**, v. 59, n. 2, p. 462–472, 2011.

Materialia, v. 59, n. 2, p. 462–472, 2011.

[101] DESCHAMPS, A. et al. The influence of precipitation on plastic deformation of Al-Cu-Li alloys. **Acta Materialia**, v. 61, n. 11, p. 4010–4021, 2013.

Acta Materialia, v. 61, n. 11, p. 4010–4021, 2013.

[102] ZHOU, X. et al. Grain-stored energy and the propagation of intergranular corrosion in AA2xxx aluminium alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n.

10, p. 1543–1547, 2013.

[103] CHEN, B. et al. Corrosion behavior of 2099 Al-Li alloy in NaCl aqueous solution. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 12, p. 1344–1353, 2014.

[104] QUEIROZ, F. M. et al. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2646–

2657, 2008.

[105] LEI, X. et al. Studies on Pitting Corrosion of Al-Cu-Li Alloys Part I: Effect of Li Addition by Microstructural, Electrochemical, In-situ, and Pit Depth Analysis. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1600, 16 May 2019.

[106] GHANBARI, E. et al. Studies on Pitting Corrosion of Al-Cu-Li Alloys Part II: Breakdown Potential and Pit Initiation. **Materials**, v. 12, n. 11, p. 1786, 2 Jun. 2019.

[107] GHANBARI, E. et al. Studies on Pitting Corrosion of Al-Cu-Li Alloys Part III: Passivation Kinetics of AA2098-T851 Based on the Point Defect Model. **Materials**, v. 12, n. 12, p. 1912, 13 Jun. 2019.

[108] GHOSH, R. et al. Environmentally assisted cracking resistance of Al-Cu-Li alloy AA2195 using slow strain rate test in 3.5% NaCl solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 27, n. 2, p. 241–249, 2017.

[109] SHEPPARD, T.; PARSON, N. C. Corrosion resistance of Al-Li alloys. **Materials Science and Technology**, v. 3, n. 5, p. 345–352, 1987.

[110] KERTZ, J. E.; GOUMA, P. I.; BUCHHEIT, R. G. Localized corrosion susceptibility of Al-Li-Cu-Mg-Zn alloy AF/C458 due to interrupted quenching from solutionizing temperature. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 10, p. 2561–2573, 2001.

[111] SOUZA CARVALHO MACHADO, C. DE et al. Correlating the Modes of Corrosion with Microstructure in the Friction Stir Welded AA2198-T8 Alloy in Aqueous Hydrogen Peroxide-Chloride Medium. **CORROSION**, v. 75, n. 6, p. 628–640, 28 Jun. 2019.

[112] DONATUS, U. et al. The effect of manufacturing process induced near-surface deformed layer on the corrosion behaviour of AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 2782, p. 1–11, 2018.

[113] MARLAUD, T. et al. Relationship between alloy composition, microstructure

and exfoliation corrosion in Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3139–3149, 2011.

[114] SCHMUTZ, P. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2285, 2006.

[115] BLANC, C.; LAVELLE, B.; MANKOWSKI, G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, n. 3, p. 495–510, 1997.

9 PUBLICAÇÕES DESTE TRABALHO

Artigos completos publicados em periódicos

[1] **DE SOUSA ARAUJO, JOÃO VICTOR**; SANTOS BUGARIN, ALINE DE FÁTIMA; DONATUS, UYIME; MACHADO, CARULINE DE SOUZA CARVALHO; QUEIROZ, FERNANDA MARTINS; TERADA, MAYSA; ASTARITA, ANTONELLO; COSTA, ISOLDA. Thermomechanical treatment and corrosion resistance correlation in the AA2198 Al-Cu-Li alloy. CORROSION ENGINEERING SCIENCE AND TECHNOLOGY. v.54, p.575 - 586, 2019.

[2] DONATUS, UYIME; **DE SOUSA ARAUJO, JOÃO VICTOR**; DE SOUZA CARVALHO MACHADO, CARULINE; VARDHAN MOGILI, NAGA VISHNU; ANTUNES, RENATO ALTOBELLI; COSTA, ISOLDA. The effect of manufacturing process induced near-surface deformed layer on the corrosion behaviour of AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. CORROSION ENGINEERING SCIENCE AND TECHNOLOGY. v.54, p.205 - 215, 2019.

[3] **DE SOUSA ARAUJO, JOÃO VICTOR**; DONATUS, UYIME; QUEIROZ, FERNANDA MARTINS; TERADA, MAYSA; MILAGRE, MARIANA XAVIER; DE ALENCAR, MAICON CAVALIERI; COSTA, ISOLDA. On the severe localized corrosion susceptibility of the AA2198-T851 alloy. CORROSION SCIENCE. v.133, p.132 - 140, 2018.

[4] **ARAUJO, JOÃO VICTOR**; MILAGRE, M. X.; MACHADO, C.; QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Estudo da influência dos tratamentos termomecânicos T8 e T851 na microestrutura e na resistência à corrosão da liga AA2198. CORROSÃO E PROTEÇÃO. v.63, p.32 - 44, 2018.

[5] **DE SOUSA ARAUJO, JOÃO VICTOR**; COSTA, I. Influência dos tratamentos T851 e T3 na resistência à corrosão localizada da liga AA2198. BOLETIM TÉCNICO DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO. v.42, p.43 - , 2016.

Artigo submetidos em periódicos

DE SOUSA ARAUJO, JOÃO VICTOR; DA SILVA, REJANE; DONATUS, UYIME; MACHADO, CARULINE; COSTA, ISOLDA. On the applicability of SECM to investigate the localized corrosion of AA2198-T851. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE.

Artigo em andamento

The effect of thermomechanical treatments on susceptibility the exfoliation and intergranular corrosion of AA2198 alloy.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

ARAUJO, J. V. S.; MILAGRE, M. X.; MACHADO, C.; QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Estudo da influência dos tratamentos termomecânicos T8 e T851 na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198. INTERCOOR 2018- 7th International Corrosion Meeting, 2018, São Paulo.

ARAUJO, J. V. S.; QUEIROZ, F. M.; TERADA, M.; ASTARITA, A.; COSTA, I. EIS study of the microstructure influence on the corrosion behaviour of AA 2198-t3 compared to AA2198-T851 alloy. The 30th International Conference on Surface Modification Technologies, 2016, Milano, Itália.

Resumo expandido publicado em anais de congresso

ARAUJO, J. V. S.; COSTA, I. influência dos tratamentos termomecânicos T851 e T3 na resistência à corrosão localizada da liga AA2198. Programa Institucional de bolsas de Iniciação Científica; Seminário Anual PIBIC, 22; PROBIC, 13; Seminário Anual PIBITI, 2016, São Paulo.

Resumo publicado em anais de congresso

ARAUJO, J. V. S.; MILAGRE, M. X.; MACHADO, C.; VIVEIROS, B. G.; COSTA, I. Efeito dos tratamentos termomecânicos T8 e T851 na susceptibilidade a exfoliação e corrosão intergranular da liga AA2198. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu, PR.

Apresentações de trabalhos

IV Workshop sobre Corrosão Localizada e Caracterização da Resistência à Corrosão associada à fadiga de ligas de alumínio de elevada resistência mecânica soldadas por fricção (FSW)- Projeto FAPESP Temático 2013/13235-6, 2019. (Seminário). Influência dos tratamentos termomecânicos na microestrutura e resistência à corrosão da liga 2198.

Apresentação de Poster / Painel no(a) **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2018. (Congresso). Efeito dos tratamentos termomecânicos t8 e t851 na susceptibilidade a exfoliação e corrosão intergranular da liga 2198.

INTERCOOR 2018- 7th International Corrosion Meeting, 2018. (Congresso). Estudo da influência dos tratamentos termomecânicos T8 e T851 na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198.

Apresentação de Poster / Painel no(a) **18º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica (SICT)**, 2016. (Simpósio). Influência dos tratamentos T851 e T3 na resistência à corrosão localizada da liga AA2198.

III Workshop sobre Corrosão Localizada e Caracterização da Resistência à Corrosão associada à fadiga de ligas de alumínio de elevada resistência mecânica soldadas por fricção (FSW)- Projeto FAPESP Temático 2013/13235-6, 2016. (Seminário). Estudo da influência dos tratamentos termomecânicos T8 e T851 na microestrutura e no comportamento de corrosão da liga AA2198.

Prêmios

- Prêmio de 3º lugar no 21º Concurso de Fotografia de Corrosão e Degradação de Materiais no 7 th International Corrosion Meeting - INTERCORR 2018, ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão
- Prêmio Vicente Gentil - Trabalho Vencedor da edição do INTERCORR 2018, ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão

APÊNDICE

Apêndice 1- Acima micrografias obtidas por SEM da liga 2198 e abaixo imagens obtidas através do analisador (Imagej) onde foi calculado a porcentagem de partículas constituintes referente a figura 12.

Fonte: autor.

Apêndice 2- Micrografias obtidas por SEM da liga 2198-T8 após 24h de imersão em solução de NaCl 0,01 M evidenciando a CLS: (a) e (d) menor magnificação, (b) e (c) ampliação do quadrado tracejado em (a), (e) e (f) ampliação do quadrado tracejado em (b). As flechas vermelha e amarela indicam a CLS e a direção da deformação, respectivamente.

Fonte: autor.

Apêndice 3- Micrografias obtidas por SEM após 24h de imersão em solução de NaCl 0,01 M evidenciando CLS nas bandas de deformação: (a) menor magnificação, (b) ampliação do quadrado tracejado em (b), ampliação do quadrado tracejado em (c), ampliação do quadrado tracejado em (d).

Fonte: autor.

Apêndice 4- Macrografia das liga 2198-T8 imersão durante o ensaio com gel agar-agar.

T8

Fonte: autor.

Apêndice 5- Macrografia das liga 2198-T851 referente a 4h de imersão durante o ensaio com gel agar-agar.

Fonte: autor.

Apêndice 6- Perfilometria ótica da liga 2198-T3 após 24h de imersão em solução de 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Apêndice 7- Perfilometria ótica da liga 2198-T8 após 24h de imersão em solução de 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Apêndice 8- Perfilometria ótica da liga 2198-T851 após 24h de imersão em solução de 0,01 M de NaCl.

Fonte: autor.

Apêndice 10- Mapas de densidade de corrente iônica da liga 2198-T3 em solução de 0,005 M de NaCl.

Fonte: autor.

Apêndice 11- Mapas de densidade de corrente iônica da liga 2198-T851 em solução de 0,005 M de NaCl.

Fonte: autor.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**