INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO
2024-T3 E 7475-T651 SOLDADAS POR FRICÇÃO E MISTURA (FSW)**

ALINE DE FÁTIMA SANTOS BUGARIN

**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
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO
2024-T3 E 7475-T651 SOLDADAS POR FRICÇÃO E MISTURA (FSW)**

ALINE DE FÁTIMA SANTOS BUGARIN

**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
2017**

Dedico este trabalho ao meu esposo Felipe Bugarin Guerra que esteve ao meu lado incondicionalmente, passando por todas as etapas deste ciclo, me apoiando e me incentivando a não desistir. Obrigada pela paciência e amor!

*“Quando você quiser ter alguém
Pra toda hora poder contar
Eu estarei do seu lado
Pra te proteger”.*

A nosso favor!

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e sabedoria para concluir mais uma etapa de aprendizado.

Aos meus familiares por aceitarem, mesmo não entendendo o motivo de tanta ausência nesses dois anos, e por me ensinarem a nunca desistir dos meus ideais.

Ao meu esposo Felipe Bugarin Guerra, pelo amor, paixão, carinho, amizade, cumplicidade, afeto, lealdade, fidelidade e acima de tudo pela paciência e incentivo.

À minha orientadora Profa. Dra. Isolda Costa pelas conversas, sempre disposta a ajudar. Muito obrigada pela confiança, amizade e paciência nesses anos de aprendizagem e por ser um exemplo a ser seguido.

Aos professores da área de eletroquímica (Dr. Hercílio, Dr. Wolynech e Dra. Idalina) que juntamente com a minha orientadora me fizeram enxergar o fascinante mundo da corrosão; tanto dentro da sala de aula, quanto em discussões/contribuições deste trabalho.

A todos os amigos do IPEN (muitos oriundos do tempo da faculdade) pelo compartilhamento dos desafios enfrentados na vida acadêmica. Foi muito bom saber que não estava sozinha.

Aos meus amigos Gleicy Lima e Rafael Denaldi, primeiramente por me aguentarem, e por fazerem parte dessa árdua caminhada. Não teria a mesma emoção sem vocês!

Aos amigos do laboratório de eletroquímica e revestimentos protetores pela troca de experiência. Em especial à Dra Fernanda Martins Queiroz e à Dra Maysa Terada. Nossas conversas e discussões (profissionais e pessoais) contribuíram grandiosamente para conclusão desta dissertação. Obrigada pela amizade!

Ao CNPq pela concessão da bolsa durante a realização desta pesquisa.

A todos que ajudaram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado e concluído.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei
para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus não sou o que era antes”.*

Marthin Luther king

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 2024-T3 E 7475-T651 SOLDADAS POR FRICÇÃO E MISTURA (FSW)

Aline de Fátima Santos Bugarin

RESUMO

O processo de soldagem por fricção e mistura (FSW) tem despertado grande interesse nos últimos anos e tornou-se uma alternativa para unir materiais de baixa soldabilidade, como as ligas de alumínio das séries 2XXX e 7XXX, as quais são empregadas na estrutura das aeronaves, por possuírem elevada relação resistência/peso. O processo FSW, todavia, causa mudanças microestruturais nos materiais soldados, particularmente na zona misturada (ZM) e nas zonas termicamente (ZTA) ou termomecanicamente (ZTMA) afetadas. Estas mudanças geralmente interferem no desempenho frente à corrosão das ligas soldadas. No presente estudo, a resistência à corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 e 7475-T651, unidas pelo processo FSW foi investigada em solução 10 mM de NaCl. Ensaios de visualização em gel ágar-ágar e de imersão associados a técnicas microscópicas foram realizados para investigar o efeito do acoplamento galvânico na corrosão das diferentes regiões da junta soldada. Os resultados do ensaio de visualização em gel mostraram que, quando acopladas, a liga 2024 atua como cátodo e a 7475 como ânodo. Os ensaios de imersão revelaram acoplamento galvânico entre as ligas na zona misturada (ZM). A região mais afetada pela corrosão foi a ZTMA da liga 7475, com corrosão intergranular desde as primeiras horas de imersão. A influência do processo de soldagem na resistência à corrosão das duas ligas de alumínio foi investigada por ensaios eletroquímicos. Os ensaios eletroquímicos adotados foram medidas de potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo de exposição ao meio corrosivo, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica. Os ensaios de polarização mostraram elevada atividade eletroquímica na zona de mistura indicada pelos altos valores de densidade de corrente em comparação com as demais zonas testadas. Os resultados de EIE globais mostraram que nas primeiras horas de exposição ao eletrólito o processo de corrosão foi predominantemente controlado pela liga 7475; todavia, com o tempo de exposição ao eletrólito, a corrosão passou a ser controlada pela liga 2024.

Palavras-chave: Soldagem por fricção e mistura (FSW), Soldagem de ligas de alumínio dissimilares, AA2024 e AA7475, Resistência à Corrosão.

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF ALUMINIUM ALLOYS 2024-T3 AND 7475-T651 WELDED BY FRICTION STIR WELDING (FSW)

Aline de Fátima Santos Bugarin

ABSTRACT

Friction stir welding (FSW) has roused great interest in recent years and it is now an alternative for joining materials of low weldability, such as the aluminum alloys of the 2XXX and 7XXX series, used in the aircrafts structure due to their high strength /weight ratio. However, FSW causes material microstructural changes, mainly in the stir zone (SZ), the heat affected zone (HAZ) or thermomechanically (TMAZ) affected zones of the materials welded. These generally interfere with the corrosive performance of the welded joint. In the present study, the corrosion resistance of the 2024-T3 and 7475-T761 aluminum alloys, joined by FSW was investigated in 10 mM NaCl electrolyte. Agar-agar gel and immersion tests associated with microscopic techniques were performed to investigate the effect of galvanic coupling between the welded materials. Results from this test showed that, when galvanically coupled, the 2024 alloy acts as cathode and the 7475 as anode. Immersion tests revealed galvanic coupling between the alloys in the SZ. The zone most susceptible to corrosion was the TMAZ of the 7475. Intergranular corrosion was observed in this zone since the first hours of immersion. The influence of the welding process on the corrosion resistance of the alloys was also evaluated by electrochemical tests. The electrochemical tests adopted were open circuit potential measurements (OCP) as a function of time of exposure to the electrolyte, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves. The polarization tests showed high electrochemical activity in the stir zone indicated by the high current densities measured comparatively to the other tested zones. The global EIS results indicated that in the first few hours of exposure to the electrolyte the corrosion process was predominantly controlled by the 7475 alloy; however, with time of exposure to the electrolyte, the corrosion was controlled by alloy 2024.

Keywords: Friction Stir Welding (FSW), Welding of aluminum dissimilar alloys, AA2024 e AA7475, Corrosion Resistance.

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO.....</u>	16
2	<u>OBJETIVOS</u>	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	<u>REVISÃO DA LITERATURA</u>	19
3.1	ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	19
3.1.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS LIGAS DE ALUMÍNIO	22
3.1.2	LIGA 2024	25
3.1.3	LIGA 7475	26
3.2	SOLDABILIDADE DO ALUMÍNIO	27
3.3	SOLDAGEM POR FRICÇÃO E MISTURA (FSW)	28
3.3.1	DIFERENÇAS MICROESTRUTURAIS OCASIONADAS PELA FSW.....	30
3.3.2	VANTAGENS E DESVANTAGENS.....	32
3.4	CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	32
3.4.1	CORROSÃO POR PITE	34
3.4.2	CORROSÃO INTERGRANULAR	35
3.4.3	CORROSÃO GALVÂNICA	36
3.5	CORROSÃO EM LIGAS DA SÉRIE 2XXX	37
3.6	CORROSÃO EM LIGAS DA SÉRIE 7XXX	39
3.7	CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO SOLDADAS POR FSW.....	40
4	<u>MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	43
4.1	MATERIAL	44
4.2	MÉTODOS	44
4.2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	44
4.2.2	PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	44
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	45
4.2.3.1	Ataque metalográfico	45
4.2.3.2	Análises com técnicas microscópicas	45
4.2.3.3	Teste de visualização em gel ágar-ágar.....	46
4.2.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	46
4.2.4.1	Células eletroquímicas.....	46
4.2.4.2	Medidas de potencial de Circuito Aberto (PCA)	48
4.2.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	48
4.2.4.4	Curvas de polarização	48

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS 2024 E 7475	49
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	50
5.2.1	LIGAS DE ALUMÍNIO 2024 E 7475	50
5.2.2	REGIÕES AFETADAS PELO PROCESSO DE SOLDAGEM.....	53
5.3	MONITORAMENTO DO PROCESSO DE CORROSÃO.....	59
5.3.1	TESTE DE VISUALIZAÇÃO EM GEL ÁGAR-ÁGAR	59
5.3.2	ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO 10 mM DE NaCl	60
5.3.2.1	Monitoramento corrosivo do MB das ligas 2024 e 7475.....	61
5.3.2.2	Monitoramento da corrosão nas regiões afetadas pela FSW	65
5.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CÉLULA COM ÁREA DE EXPOSIÇÃO DE 1 cm²	72
5.4.1	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA).....	72
5.4.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	74
5.4.3	CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE (CEE)	78
5.4.4	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	85
5.5	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS COM A MICRO-CÉLULA (0,035 cm²).....	87
5.5.1	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA).....	87
5.5.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	88
5.5.3	POLARIZAÇÃO DAS REGIÕES AFETADAS PELA SOLDAGEM FSW.....	94
6	CONCLUSÕES.....	99
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
	APÊNDICE	102

APÊNDICE A: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da liga 2024 à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ²	102
APÊNDICE B: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da liga 7475 à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ²	103
APÊNDICE C: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da junta soldada à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ²	104
APÊNDICE D: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da liga 2024 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm ²	105
APÊNDICE E: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da liga 7475 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm ²	106

APÊNCICE F: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZTMA 2024 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm ²	107
APÊNCICE G: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZTMA 7475 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm ²	108
APÊNCICE H: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZM à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm ²	109

<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	110
---	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama com as etapas do tratamento térmico de endurecimento por precipitação (envelhecimento) em ligas de Al-Cu e as microestruturas que são produzidas (Fonte: ASKELAND, 1998)..	22
Figura 3.2: Esquema do processo de FSW e representação da ferramenta utilizada no processo FSW. Adaptado de (MISHRA e MA, 2005).	28
Figura 3.3: Identificação das regiões com diferentes microestruturas na liga 2024 soldada por processo FSW (A: MB, não afetado pelo processo; B: ZTA, afetado termicamente mas sem deformação plástica visível; C: ZTMA, afetado pelo calor e deformação plástica; elipse indica a ZM, região com completa recristalização) (THREADGILL et al., 2009).....	30
Figura 4.1: Fluxograma com a sequência das técnicas realizadas.....	43
Figura 4.2: (a) Esquema dos materiais dissimilares unidos pelo processo FSW, indicando o sentido da rotação do pino de soldagem, o lado do avanço (LA) e do retrocesso (LR) adaptado de (MOCHIZUKI, 2006); (b) Macroscopia da chapa soldada.....	44
Figura 4.3: Ilustração esquemática de regiões do material estudado com a célula eletroquímica de 1 cm ²	47
Figura 4.4: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos globais (área de exposição do material ao meio igual a 1 cm ²).	47
Figura 4.5: Célula eletroquímica com área de exposição ao meio de 0,035 cm ² indicando a (a) posição do ER e CE e (b) ET.....	47
Figura 5.1: Micrografias obtidas por MEV após polimento da superfície das ligas (a) 2024 e (b) 7475. As setas apontam regiões com arrancamento.	50
Figura 5.2: Micrografia por MEV e análise por EDS (a) dos IMs tipo S (Al-Cu-Mg) presentes na liga 2024 e (b) resultados da análise de EDS dos IMs (% em massa).	51
Figura 5.3: Micrografias obtidas por MEV (a) e (b) dos IMs compostos por Al-Cu-Fe-Mn presentes na liga 2024 e (c) resultados da análise por EDS dos IMs (% em massa).	52

- Figura 5.4: Micrografias obtidas por MEV e análise por EDS (a) dos principais IMs Al-Cu-Fe presentes na liga 7475 e (b) resultados da análise por EDS dos IMs (% em massa). 53
- Figura 5.5: Micrografias óticas da estrutura dos grãos em secção transversal após ataque metalográfico em HNO_3 (24%) e HF (2%) em 100 mL de H_2O a 4°C (a) ZM; (b) ZTMA da liga 2024; (c) ZTMA da liga 7475; (d) MB da liga 2024; (e) MB da liga 7475. Vista superior da interface (f) ZTMA/ZM na liga 2024 e (g) ZM/ZTMA na liga 7475. 54
- Figura 5.6: Micrografias obtidas por MEV após polimento da superfície da (a) ZM; (b) interface entre ZTMA/ZM da liga 2024; (c) interface entre ZM/ZTMA da liga 7475. 56
- Figura 5.7: Micrografias obtidas por MEV das ligas 2024 e 7475 soldadas por FSW mostrando (a) distribuição dos IMs presentes na ZM, (b) mapeamento dos IMs fragmentados e (c) IMs de Al-Cu-Mg. 57
- Figura 5.8: Micrografia obtida por FEG-MEV após polimento da superfície da região da ZM com pontos indicados onde foram obtidos espectros de EDS (espectro) nas partículas fragmentadas encontradas na liga 7475. 58
- Figura 5.9: Teste de visualização em gel ágar-ágar com indicador universal nas ligas 2024 e 7475 soldadas por FSW após (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 8 h e (d) 24 h de exposição. 59
- Figura 5.10: Macrografias da superfície da junta soldada (a) durante o ensaio de imersão mostrando a formação de bolhas após 2 h de imersão e (b) amostra submetida a 24h de ensaio. Ampliação indicando o ataque corrosivo na (c) superfície e (d) na secção transversal da junta soldada. 61
- Figura 5.11: Micrografias obtidas por MEV da liga 2024 após (a) 2 h, (b) 5 h e (c) 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Círculos indicam ataque corrosivo nos IMs, os quadrados e setas indicam os IMs aparentemente inalterados. 62
- Figura 5.12: Micrografias obtidas por MEV da liga 7475 após (a) 2 h, (b) 5 h, (c) e (d) 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Setas indicam ataque intergranular e os círculos ataque corrosivo em alguns IMs. 64
- Figura 5.13: Micrografias obtidas por MEV da ZM exposta à solução 10 mM de NaCl após (a) e (b) 2h; (c) 5h; (d) 24h e (e) remoção do produto de corrosão após 24h. 66

- Figura 5.14: Micrografias obtidas por MEV da interface ZM/ZTMA da liga 2024 após (a) 2 h, (b) e (c) 5 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. 67
- Figura 5.15: Micrografias obtidas por MEV de regiões das ligas soldadas por FSW após exposição à solução 10 mM de NaCl. (a) Interface ZM/ZTMA da liga 7475 e (b) ZTMA/MB após 2 h; ataque corrosivo após (c) 2 h, (d) 5 h e (e) 9 h; (f) interface ZM/ZTMA da liga 7475. 68
- Figura 5.16: Micrografias obtidas por MEV (a) da secção transversal da região da junta soldada e do desenvolvimento do ataque corrosivo após (b – e) 2 h; (f) 9 h; (g – j) 24 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. 70
- Figura 5.17: Micrografias obtidas por MEV do ataque corrosivo na secção transversal da ZM e ZM/ZTMA da liga 7475 (a) e (b) após 2 h, (c) após 5 h e (d) após 7h de imersão. 71
- Figura 5.18: Potencial de circuito aberto (PCA) para as ligas 2024 e 7475, separadamente, e para a região da solda, ambas imersas em solução 10 mM de NaCl durante (a) 0 e 2 h; (b) 2 e 5 h; (c) 20 e 24 h; (d) 48 e 72 h. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm². 73
- Figura 5.19: Diagramas de Nyquist e de Bode para (a) e (b) 2 horas, e (c) e (d) 9 horas, respectivamente, em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm². 74
- Figura 5.20: Diagramas de Nyquist (a) e (c) e de Bode (b) e (d) para as ligas 2024 e 7475 e junta soldada após (a) e (b) 15h e (c) e (d) 72h, em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm². . 76
- Figura 5.21: Diagrama $|Z|_{40\text{mHz}}$ em função do tempo para a liga 2024, liga 7475 e junta soldada em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm². 77
- Figura 5.22: CEE utilizado para realizar os ajustes dos dados de EIE das ligas 2024 e 7475 e da junta soldada. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm². 78
- Figura 5.23: Gráficos Nyquist e ângulo de fase com a comparação entre os resultados experimentais de EIE e os resultados de ajuste dos dados experimentais ao circuito elétrico equivalente da Figura 5.22 para (a) e (b) liga 2024; (c) e (d) liga 7475; (e) e (f) junta soldada, após 24 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição: 1 cm². (Curvas obtidas pelo *software ZView*). 79

Figura 5.24: Evolução dos valores de (a) C_{ox} e (b) R_{ox} para a liga 2024, liga 7475 e junta soldada durante 72 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	80
Figura 5.25: Gráfico da espessura das camadas de óxido (d_{eff}) sobre as ligas 2024, 7475 e junta soldada estimadas a partir dos valores de capacitância obtidos pelo ajuste do CEE (Figura 5.24 (a)) durante 72 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	81
Figura 5.26: Evolução dos valores de (a) CPE_{dl} , (b) R_{ct} e (c) α_2 para a liga 2024, 7475 e junta soldada durante 72 h em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	82
Figura 5.27: Evolução (a) CPE_{cor} , (b) R_{ox} e (c) α_{cor} para as ligas 2024 e 7475 e a junta soldada durante 72h de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	84
Figura 5.28: Curva de polarização catódica com velocidade de varredura de 0,5 mV/s, após 2 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	86
Figura 5.29: Curvas de polarização anódica obtidas com velocidade de varredura de 0,5 mV/s, após 2 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm ² .	86
Figura 5.30: Variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo de exposição de várias zonas das ligas 2024 e 7475 soldadas pelo processo FSW. Solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm ² .	87
Figura 5.31: Diagramas de Nyquist para os MBs para as ligas (a-b) 2024 e (c-d) 7475 a partir de 5 horas de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm ² .	89
Figura 5.32: Diagramas de Nyquist para as regiões afetadas pela soldagem FSW (a-b) ZTMA 2024, (c-d) ZM e (e-f) ZTMA 7475 a partir de 5 horas de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm ² .	90
Figura 5.33: Diagrama $ Z _{0,63Hz}$ em função do tempo para as ligas 2024 e 7475 em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm ² .	91

- Figura 5.34: Micrografias ópticas para o (a) MB da liga 2024 e (b) ampliação de região com ataque indicando corrosão do tipo intergranular e por pite, após 24 horas em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 92
- Figura 5.35: Micrografias ópticas do (a) MB da liga 7475 (b) área 1 ampliada mostrando pontos de ataque localizado e (c) ampliação do ataque corrosivo após 24 h em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 92
- Figura 5.36: Diagrama $|Z|_{0,63\text{Hz}}$ em função do tempo para ZM e para a ZTMA das ligas 2024 e 7475 em solução 10 mM de NaCl Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 93
- Figura 5.37: Micrografias ópticas da (a) ZM e (b) ampliação da região com ataque corrosivo mostrando o final de um dos “dentes” da ZM com intenso ataque na liga 7475 após 24 horas de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 94
- Figura 5.38: Curvas de polarização anódica e catódica para a ZTMA das ligas 2024 e 7475 e para a ZM após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 95
- Figura 5.39: Micrografias ópticas após polarização anódica da superfície (a) da ZTMA da liga 2024 e (b) da ZTMA da liga 7475 após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 96
- Figura 5.40: Micrografias ópticas após polarização catódica da superfície (a) e (b) ZTMA da liga 2024, (c) e (d) ZTMA da liga 7475 após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 97
- Figura 5.41: Micrografias ópticas após polarização anódica da superfície (a) da ZM e (b) ampliação dos ataques corrosivos entre os dentes da solda após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 98
- Figura 5.42: Micrografias ópticas após polarização catódica da superfície (a) da ZM e (b) ampliação do ataque corrosivo entre os dentes da solda após 2 horas de imersão em solução 10 mM NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm². 98

LISTA DE ABREVEATURAS

ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
CE	Contra Eletrodo
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
<i>Ecorr</i>	Potencial de corrosão
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FSW	<i>Friction Stir Welding</i> (Soldagem por Fricção e Mistura)
GP	Zonas de <i>Guinier-Preston</i>
LA	Lado de avanço
LR	Lado de Retrocesso
MB	Metal Base
MAG	<i>Metal Active Gas</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIG	<i>Metal Inert Gas</i>
NaCl	Cloreto de Sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PCA	Potencial de Circuito Aberto
Rpm	Rotação por minuto
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
TWI	<i>The Welding Institute</i>
SiC	Carbeto de silício
ZM	Zona Misturada
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTMA	Zona Termomecanicamente Afetada

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio apresentam excelente combinação de propriedades mecânicas e físicas sendo amplamente utilizados na engenharia, na arquitetura e na indústria em geral (ABAL, 2016). São centenas de ligas desenvolvidas de acordo com a necessidade de aplicações, cada vez mais atraentes para diversos campos da engenharia (REIS, 2005).

Entretanto, a soldagem do alumínio pelos métodos convencionais (TIG, MIG e MAG) é um grande desafio para a engenharia (POTOMATI, 2007; ALVES, 2010; MARCONATO, 2011). Os processos que levam o material à fusão geram no alumínio e suas ligas defeitos significativos nas juntas soldadas, por exemplo, trincas, distorções, porosidades e tensões residuais (THREADGILL et al., 2009; ÇAM, et al., 2014; SHEN et al., 2011).

Uma opção para unir ligas de alumínio é utilizar o processo de soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding* - FSW). Uma vez que este ocorre em estado sólido, envolve menor transferência de calor, além de não ser necessário o uso de metal de adição ou proteção gasosa evitando os problemas de soldagem citados anteriormente (OLIVIECKI e BESKOW, 2013; ALVES, 2010; POTOMATI, 2006; SIDANE et al., 2014),.

O processo FSW foi desenvolvido pelo The Welding Institute (TWI) em 1991, e vem despertando grande interesse por ser realizado em temperaturas abaixo do ponto de fusão dos materiais (THREADGILL et al., 2009; MENDEZ e EDGAR, 2001), ganhando espaço em diversos setores industriais, como o marítimo, ferroviário, automobilístico e aeronáutico.

O uso da FSW no setor aeronáutico visa a redução do custo da fabricação estrutural e peso das aeronaves. Um exemplo do uso da FSW é na substituição dos rebites na fuselagem, uma vez que é comum utilizar ligas de alumínio de elevada resistência mecânica, como ligas da série 2XXX aplicadas em estruturas internas e externas, e nas partes adjacentes a estas, ligas da série 7XXX, que também podem ser encontradas na estrutura das asas. A aeronave pioneira em fazer uso extensivo da FSW foi o jato executivo

Eclipse500, com 263 partes soldadas por FSW, o que representa a substituição de mais de 7300 elementos de fixação (aproximadamente 60% do total) (THREADGILL et al., 2009).

Inicialmente, a aplicação da FSW em materiais dissimilares teve o objetivo de identificar o fluxo do material na região da zona misturada (ZM), o que não era possível com materiais similares (JARIYABOON et al.; 2006). Posteriormente, surgiu o interesse por combinar as propriedades dos materiais, tornando viável a união de ligas de alumínio com qualquer tipo de material metálico (POTOMATI, 2006; LÓPES, 2011; MUBIAYI e AKINLABI, 2013).

A caracterização da resistência mecânica de ligas de alumínio soldadas por FSW vem sendo muito estudada, seja entre ligas similares (MARCONATO, 2011; CAPELARE 2006), ou entre ligas dissimilares (POTOMATI, 2006; FIORAVANTI, 2008; ALVES, 2010). Porém, a caracterização da resistência à corrosão ainda necessita de muita investigação, particularmente as que envolvem métodos eletroquímicos (WADESON et al., 2006; BUSQUIM, 2007; BOUSQUET et al., 2011). Em relação às juntas dissimilares envolvendo as ligas da série 2XXX e 7XXX, trabalhos recentes com técnicas eletroquímicas locais em diferentes meios evidenciaram o efeito do acoplamento galvânico na região da junta soldada (JARIYABOON et al., 2006; SIDANE et al., 2014; De ABREU, 2016).

O contato entre regiões com diferentes microestruturas e composições, no caso de materiais dissimilares, em presença de um meio corrosivo, possibilita a formação de pares galvânicos e nucleação de processos corrosivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é investigar a resistência à corrosão localizada das ligas de alumínio dissimilares, 2024-T3 e 7475-T651, soldadas por FSW por meio de técnicas microscópicas associadas às técnicas eletroquímicas, em solução de cloreto.

2.2 Objetivos específicos

Para desenvolvimento desta dissertação foram determinados os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterizar a microestrutura das ligas 2024-T3 e 7475-T651 e da junta soldada por MO, MEV/EDS e FEG/EDS.
2. Verificar o efeito do acoplamento galvânico através de teste de visualização em gel ágar-ágar.
3. Monitorar o desenvolvimento da corrosão na junta soldada por observação microscópica (MEV e FEG), antes e após diferentes tempos de exposição ao meio corrosivo, e correlacionar com o desenvolvimento da corrosão nas ligas, especificamente nas regiões afetadas pela solda, evidenciando possível acoplamento galvânico.
4. Avaliar o comportamento corrosivo das ligas 2024-T3 e 7475-T651 e da junta soldada por técnicas eletroquímicas, tais como: potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Alumínio e suas ligas

Mesmo sendo o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, o alumínio (Al) é o metal não ferroso mais jovem usado na indústria. Sua produção em escala industrial só foi possível a partir de 1866 com a obtenção do metal puro a partir da dissolução eletrolítica da alumina (Al_2O_3) em banho de criolita, desenvolvida por Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Louis Toussaint Héroult, na França. O processo ficou conhecido como Hall-Héroult, e ainda é o principal meio de produção desse metal. No Brasil a produção em escala industrial só teve início em 1917, com a instalação da Companhia Paulista de Artefatos de Alumínio (*The Aluminum Association*, 2017; ABAL, 2016).

O Al possui excelente condutividade elétrica e térmica (de 50% a 60% da condutividade do cobre), elevada ductilidade (conformado com altas taxas de deformação) e boa resistência à corrosão na maioria dos meios naturais, devido à estabilidade da película fina de óxido (Al_2O_3), cuja espessura é da ordem de nanômetros. Esta película se forma na superfície quando o metal é exposto ao ar. Além de não ser ferromagnético, possibilitando sua utilização em componentes eletroeletrônicos, não apresenta toxicidade sendo utilizado em embalagens, principalmente no setor alimentício (DAVIS, 1993; DWIGHT, 1999; ABAL, 2017).

Outra propriedade que faz do Al um metal atrativo para a indústria é a sua baixa densidade ($2,70 \text{ g/cm}^3$), que representa aproximadamente um terço da densidade do aço ($7,83 \text{ g/cm}^3$). Entretanto, pode-se dizer que a principal limitação quanto ao uso do Al ocorre devido à sua baixa resistência mecânica quando puro (cerca de 90 MPa) (ABAL, 2017).

A solução encontrada para a baixa resistência mecânica do Al foi o desenvolvimento de ligas, empregando mecanismos de endurecimento através da adição de um ou mais elementos químicos. As ligas de alumínio são classificadas como ligas fundidas e ligas trabalháveis. Para estas últimas há

duas maneiras de aumentar a resistência mecânica: por deformação a frio (encruamento) ou por tratamento térmico (DAVIS, 1993; De ABREU, 2016).

Os principais elementos utilizados para a produção de ligas de Al são o cobre, manganês, silício, magnésio e zinco. A quantidade total desses elementos pode constituir até 10 % (em massa) da composição da liga. Impurezas também podem estar presentes, mas a porcentagem total é geralmente inferior a 0,15 % (em massa) (DAVIS, 1993).

As ligas de Al seguem uma designação de acordo com a norma ABNT (NBR 6834) conforme o principal elemento de liga na sua composição, classificando-as por séries, como apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Ligas de Al e seus principais elementos de liga e aplicações.

Série	Principal elemento de liga	Aplicação
1XXX^(*)	Al puro não ligado com 99 % mínimo de Al	Equipamentos da indústria química; embalagens (papel alumínio), condutores elétricos e capacitores
2XXX^(**)	Cobre	Fuselagem e componentes estruturais de aeronaves
3XXX^(*)	Manganês	Indústrias de latas, utensílios de cozinha e tanques de estocagem.
4XXX^(*)	Silício	Arames de solda ou como ligas para brazagem de Al (soldagem de Al) e painéis decorativos na construção civil
5XXX^(*)	Magnésio	Arquitetura e decoração, embalagens (tampas de latas de Al); suportes para iluminação pública e peças de barcos e navios
6XXX^(**)	Magnésio e silício	Reatores nucleares, indústria automotiva, quadros de bicicletas e estruturas soldadas.
7XXX^(**)	Zinco	Componentes da indústria aeronáutica, como estruturas, peças móveis e componentes de alta resistência.
8XXX^(**)	Elementos como Sn ou Li	Aeroespacial e criogenia

^(*)ligas que sofrem encruamento a frio; ^(**)ligas que sofrem tratamento térmico.

Fonte: DAVIS, 1993.

De acordo com AA (*Aluminum Association*) e a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), a nomenclatura das ligas de Al trabalháveis são representadas por quatro dígitos “XXXX”. O primeiro dígito indica o elemento de liga majoritário e varia de 1 a 8. Quando a liga apresentar o

primeiro dígito igual a 1, será o Al comercialmente puro, se igual a 2 terá o cobre como principal elemento de liga, e assim sucessivamente, como representado na Tabela 3.1. O segundo dígito indica as modificações no elemento de liga e pode variar de 0 a 9; se igual a 0, significa que não houve modificação. O terceiro e quarto dígitos para a liga da série 1XXX representam a porcentagem de Al depois dos 99% (por exemplo: se for 1050, indica que a liga possui 99,50% de Al). Para as demais séries, o terceiro e quarto dígitos não apresentam nenhum significado, servindo apenas para diferenciá-las.

As ligas tratáveis termicamente passam por uma sequência de procedimentos de acordo com a norma ABNT (NBR 6835). Esta norma define tratamento térmico como aquecimento e resfriamento do metal sólido a fim de obter as condições ou propriedades desejadas através de transformações microestruturais.

Os tratamentos térmicos compreendem as seguintes modalidades: alívio de tensões, recozimento para recristalização e/ou homogeneização, solubilização, precipitação ou envelhecimento. Todos esses tratamentos citados podem ser definidos através do diagrama de fase da liga (COUTINHO, 1980) e são identificados por letras seguidas por um ou mais dígitos que indicam a sequência específica de tratamentos básicos. As ligas utilizadas neste trabalho passaram pelos tratamentos T3 referente à liga 2024 e T651 referente à liga 7475, os quais significam:

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

A adição de elementos selecionados ao Al puro, associado aos tratamentos térmicos, aumenta extremamente suas propriedades e utilidade, tornando possível obter ligas de Al com excelente relação resistência/peso. As ligas de Al são ideais para aplicação em diversos setores industriais, principalmente no transporte, pois a resistência mecânica associada à leveza das ligas representa menor consumo de combustível, menor desgaste, maior eficiência e capacidade de carga (DAVIS, 1993; ABAL, 2016).

3.1.1 Tratamentos térmicos das ligas de alumínio

Os tratamentos térmicos nas ligas de alumínio são utilizados para conferir aumento nas propriedades mecânicas. A solubilidade dos elementos de liga no Al reduz com a diminuição da temperatura ou quando a concentração destes elementos excede o limite de solubilidade (em solução sólida) de acordo com a temperatura (CALLISTER, 2008). As propriedades mecânicas são adquiridas ao realizar a solubilização dos constituintes pelo aquecimento da liga, seguido do resfriamento e precipitação, sendo esta última também conhecida como envelhecimento (artificial ou natural). A Figura 3.1 apresenta etapas do tratamento térmico e as microestruturas que são produzidas para ligas de Al-Cu.

Figura 3.1: Diagrama com as etapas do tratamento térmico de endurecimento por precipitação (envelhecimento) em ligas de Al-Cu e as microestruturas que são produzidas (Fonte: ASKELAND, 1998).

A solubilização, indicada pelo número 1, tem o objetivo de formar uma solução sólida, denominada fase α , através do aquecimento por determinado tempo dentro do campo monofásico. Esta etapa do processo dissolve as fases microscópicas presentes na matriz da liga.

Após a solubilização, a liga é resfriada rapidamente, etapa indicada pelo número 2, a qual se denomina têmpera. Ao contrário das ligas ferrosas, a têmpera para as ligas não-ferrosas não serve para aumentar a resistência mecânica do material e sim para manter a liga em seu estado bruto de fusão, “congelando” sua estrutura, ou seja, mantém o estado monofásico do material em temperatura ambiente. Este tratamento transforma a liga em uma solução sólida supersaturada, fase $\alpha(SS)$.

A terceira etapa, precipitação ou envelhecimento, consiste na precipitação das fases na forma de partículas extremamente pequenas e uniformemente distribuídas. Pode ser realizada mantendo um aquecimento em determinada faixa de temperatura, chamado de envelhecimento artificial, tratamento utilizado para a liga 7475, ou envelhecimento natural, utilizado para a liga 2024. Esta etapa a solução sólida se torna supersaturada e a liga assume condição bifásica, em que a segunda fase tende a se formar por precipitação em forma de pequenos aglomerados de solutos, denominadas zonas de Guinier-Preston ou zonas GP (ASKELAND, 1998; JUNIOR, 2003). A sequência de formação destes aglomerados é mostrada abaixo a partir da solução sólida supersaturada, fase $\alpha(SS)$ para a liga Al-Cu:

E para a liga Al-Zn a sequência de formação é:

Na prática, os tratamentos térmicos são utilizados para aumentar a resistência mecânica através do controle da precipitação das partículas intermetálicas. De acordo com Birbilis e Buchheit (2005), existem três tipos

principais de partículas intermetálicas que se formam em ligas de Al de alta resistência: precipitados, dispersóides e partículas constituintes.

Os precipitados se apresentam na ordem de poucos décimos a centenas de nanômetros, nas formas esféricas, de agulhas ou de placas. São formados a partir da solução sólida supersaturada durante a etapa de envelhecimento da liga. Contribuem para aumentar a resistência mecânica da liga quando são coerentes e homogeneamente dispersos na matriz (BUSQUET et al. 2011). Entretanto, quando se concentram nos contornos de grão podem afetar a susceptibilidade à corrosão intergranular. Na ligas de Al os principais elementos que levam a formação de precipitados são: Cu, Mg, Si, Zn e Li.

Os dispersóides são tipicamente maiores do que os precipitados, mas ainda na faixa submicrométrica para micrométrica. Segundo Birbilis e Buchheit (2005) os dispersóides se apresentam na faixa de 0,05 - 0,5 μm . São formados no tratamento térmico após solubilização e estão presentes para controlar o tamanho do grão e o comportamento de recristalização (BUSQUET et al. 2011). Os principais elementos formadores de dispersóides em ligas de Al são Cr, Ti, Zr e Mn. Os dispersóides raramente aumentam a susceptibilidade à corrosão, pois são na maior parte passivos em ambientes em que as ligas de Al são empregadas. Entretanto, em algumas condições, sofrem ataque preferencial (LUO et al. 2012).

As partículas constituintes (no presente trabalho denominadas intermetálicos – IMs) se apresentam em formas irregulares, com dimensões que variam de décimos de micrômetros a dezenas (10 a 20) μm . Podem ser formados durante a solidificação da liga e não são dissolvidas durante processo termomecânico. Os tratamentos térmicos tendem a quebrar e alinhar os IMs, que frequentemente são encontrados agrupados (ZHUO et al. 2012). Os IMs são compostos por diferentes elementos de liga. Os principais são Cu, Fe, Si, Mn e Mg o que torna o comportamento eletroquímico dos IMs diferente ao da matriz. O ataque corrosivo associado aos IMs em ligas de Al de alta resistência mecânica se manifesta em forma de pites, principalmente em meio contendo íons cloreto.

3.1.2 Liga 2024

A liga 2024 foi desenvolvida pela necessidade de materiais mais leves para aplicação na indústria aeronáutica, apresentando elevada resistência mecânica e boa relação resistência/peso quando comparada com as demais ligas leves.

O Mg é responsável por acelerar e intensificar o endurecimento da liga por envelhecimento natural. A maior concentração de Mg (1,5%) da liga 2024 em relação a sua antecessora, a liga 2017 (0,5%), proporcionou aumento de 20% no valor de tensão de escoamento do material, tornando esse material largamente utilizado na indústria aeronáutica (DWIGHT, 1999; LIU e KULAK, 2000). Entretanto, a liga 2024 possui microestrutura complexa, devido aos diversos elementos adicionados (QUEIROZ, 2008), e por esse motivo, várias pesquisas em relação à sua microestrutura já foram realizadas (BUCHHEIT et al., 1997, BLANC et al., 1997; QUEIROZ et al., 2008).

O principal elemento que proporciona resistência mecânica à liga 2024 é o Cu. Este causa a formação de pequenos precipitados (nanométricos) finamente dispersos e coerentes com a matriz na etapa do envelhecimento, os quais causam o endurecimento da liga, como explicado no item 3.1.1. O principal precipitado endurecedor encontrado na liga 2024 é o chamado de fase Θ (Al_2Cu), que são raramente encontrados na microestrutura da liga 2024 devido à proporção de Cu e Mg destas ligas, uma vez que esses elementos dão origem a outro tipo de partícula intermetálica (BUCHHEIT et al., 1997), como os IMs composto por Al_2CuMg , denominado de fase S, sendo este predominante na liga 2024-T3.

A fase S se forma no processo de solidificação da liga (BUCHHEIT et al., 2001). Esta fase possui formato arredondado, é menor e mais homogênea quando comparada com outro tipo comum de IMs presente, aqueles ricos em Al-Cu-Mn-Fe (BLANC et al., 1997). Este último tipo apresenta morfologia irregular e pode ou não ter Si em sua composição (CAMPESTRINI et al., 2004).

Os IMs possuem potenciais diferentes em relação à matriz, originando pilhas de ação local, levando principalmente à corrosão por pites, que é uma forma de ataque corrosivo comum na liga 2024 (QUEIROZ, 2008). Outra forma de corrosão característica desta liga é a intergranular devido à

precipitação de fase Al_2Cu junto aos contornos de grão, gerando regiões empobrecidas em Cu (CAMPESTRINI, 2002; CODARO, 2006).

3.1.3 Liga 7475

As ligas da série 7XXX possuem o Zn como principal elemento de liga. Quando o Zn é adicionado juntamente com Mg e Cu, materiais de elevada resistência mecânica são obtidos após tratamentos térmicos de precipitação. O uso das ligas desta série destaca-se na indústria aeronáutica, principalmente na fabricação da parte superior da asa (HATCH, 1990).

A liga 7475 foi desenvolvida com o objetivo de se obter maior tenacidade à fratura em relação à liga 7075, que é a liga de maior uso em componentes estruturais de aeronaves. Os valores típicos de tenacidade à fratura obtidos para a liga 7475 são aproximadamente 40% maiores do que para a liga 7075 (MORETO, 2012).

O Zn é altamente solúvel no Al quando em solução sólida e não exerce influência significativa na microestrutura da liga 7475. A microestrutura apresenta-se menos complexa, constituída por precipitados com dimensões nanométricas, como a fase η , composta por MgZn_2 , e por IMs com formas irregulares e dimensões micrométricas compostos por $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (DAVIS, 1993; BIRBILIS et al., 2006).

A fase η encontrada nos contornos de grãos é a principal partícula endurecedora na liga 7475, como explicado no item 3.1.1. Entretanto, esses precipitados são relatados na literatura como os responsáveis pela corrosão intergranular nas ligas da série 7XXX tratáveis termicamente (BIRBILIS et al., 2006).

Um dos problemas peculiares das ligas da série 7XXX no que diz respeito à soldabilidade, é sua suscetibilidade às trincas. Durante o processo de soldagem por fusão, o Zn presente na liga forma rapidamente um óxido, afetando a tensão superficial da poça de fusão, gerando vazios no cordão de solda (MATHERS, 2002).

3.2 Soldabilidade do alumínio

A *American Welding Society* (2017) utiliza o termo soldabilidade para descrever o grau de dificuldade em soldar um metal ou liga. Os métodos de soldagem convencionais (TIG, MIG/MAG e laser) envolvem aquecimento, fusão, solidificação e resfriamento do material. Assim, as transformações que ocorrem no aquecimento e resfriamento, as fases formadas durante a fusão e solidificação determinam a qualidade final da junta soldada (INFOSOLDA, 2013).

As ligas de alumínio são consideradas materiais de baixa soldabilidade. Vários fatores dificultam o processo de soldagem por fusão nesse tipo de material. Por exemplo, a formação de uma fina camada de óxido (Al_2O_3) na superfície das ligas de alumínio quando entram em contato com o oxigênio presente na atmosfera apresenta temperatura de fusão (2066 °C) cerca de três vezes superior à do alumínio puro. Esta camada de óxido dificulta a abertura e estabilização do arco elétrico e gera problemas de falta de fusão (POTOMATI, 2006; GIMENES, 1994).

A condutibilidade térmica (cerca de quatro vezes maior que a do aço) e o alto calor específico do alumínio dificultam o aquecimento parcial e a fusão das ligas. O coeficiente de expansão térmica do alumínio é alto e pode causar distorções residuais durante a soldagem, acarretando a formação de trincas a quente (MARCONATO, 2009)

A soldabilidade do alumínio e suas ligas também pode ser afetada diretamente devido à alta solubilidade do hidrogênio na região da junta soldada quando a soldagem envolve a fusão do material. O hidrogênio apresenta elevada solubilidade no banho do alumínio em estado fundido. À medida que o alumínio vai se solidificando, a capacidade de dissolução do hidrogênio diminui, e com o resfriamento rápido da zona fundida, o hidrogênio fica retido, causando porosidade e comprometendo as propriedades mecânicas da solda (MARCONATO, 2009).

Esses fatores são minimizados ou inexistentes nos processos de soldagem que não levam o material à fusão, permitindo unir ligas de alumínio com materiais com diferenças de propriedades físicas e químicas (ALVES, 2010). Rao et al.(2010) compararam o método de fusão TIG com o FSW na liga Al-Cu. Concluíram que pela utilização do processo FSW ocorre eliminação

das regiões com depleção de cobre na microestrutura da junta soldada, o que acontece no método de fusão, melhorando a resistência à corrosão da junta soldada.

3.3 Soldagem por fricção e mistura (FSW)

A soldagem por fricção e mistura (*Friction Stir Welding – FSW*) é uma técnica de junção em que os materiais a serem unidos atingem até 80% de seus pontos de fusão, por isso é considerado um processo de junção em “estado sólido”. A união é realizada pelo emprego de uma ferramenta rotatória, não consumível, aplicada na região onde deve ocorrer a junção das peças, que são mantidas unidas pela aplicação de uma pressão de forjamento, como ilustrado na Figura 3.2. Durante a soldagem, o pino no extremo da ferramenta, pode ser penetrado no material até a altura do ombro. A penetração dependerá do formato do ombro da ferramenta, ou seja, caso for plano a penetração ocorre até a altura do ombro, caso o ombro for côncavo ou convexo, a penetração não ocorre totalmente. À medida que a ferramenta se desloca, o calor gerado coalesce os materiais, formando o cordão da junta soldada.

Figura 3.2: Esquema do processo de FSW e representação da ferramenta utilizada no processo FSW. Adaptado de (MISHRA e MA, 2005).

O lado da junta soldada em que a ferramenta rotaciona e se desloca no mesmo sentido é o local de partida do material processado mecanicamente, sendo denominado lado de avanço (LA). E o lado em que a rotação da

ferramenta é contrária ao deslocamento é o local de destino do material processado mecanicamente, chamado de lado de retrocesso (LR), (THREADGILL, 2007; JUNIOR, 2003).

Existem parâmetros que são primordiais para a qualidade final da junta soldada, os quais devem ser otimizados para cada aplicação específica, a fim de melhorar seu desempenho (DURSUN e SOUTIS, 2014). Dentre os principais parâmetros do processo FSW pode-se citar: sistema de fixação e carga axial, sentido de rotação, ângulo de inclinação e tempo de permanência da ferramenta no início do processo. Também deve ser dada atenção especial quanto ao tipo de ferramenta empregada, que é responsável tanto pelo aquecimento localizado, quanto pelo escoamento do material (THREADGILL, 2007). Outros parâmetros de grande importância são: a velocidade de rotação e velocidade de avanço.

A velocidade de rotação é responsável pela agitação e mistura do material, e é diretamente proporcional à geração de calor durante o processo, devido ao aquecimento por atrito. Já a velocidade de avanço da ferramenta é inversamente proporcional à contribuição do calor durante o processo. Baixas taxas de velocidades de avanço resultam em maiores aportes de calor. (MISHRA e MA, 2005).

Kumar e Balasubramanian (2012) desenvolveram relações empíricas para prever a resistência à tração de juntas soldadas de ligas de alumínio. Através de análises macroestruturais, os autores chegaram a parâmetros para produzir juntas livres de defeitos a partir das propriedades mecânicas conhecidas dos seus respectivos MB. Cavaliere et al. (2006), estudaram o comportamento microestrutural e mecânico da liga 6056, utilizando três velocidades de avanço (40, 56 e 80 mm/min) e três velocidades de rotação (1000, 800 e 500 rpm). Os ensaios realizados mostraram que os maiores valores de ductilidade foram atingidos para menores velocidades de avanço e de rotação e a maior resistência à tração foi alcançada com as velocidades de rotação mais elevadas.

Além das propriedades mecânicas, a resistência frente à corrosão também pode ser alterada conforme a variação dos parâmetros de soldagem. Em estudos com a liga 2024, Jariyaboon et al. (2006) observaram que o ataque intergranular na região da ZM observado em 30 minutos de exposição para as

amostras submetidas a menores velocidades de avanço e rotação só foram observados após 4 horas de ensaio para as maiores velocidades, em meio de NaCl/H₂O₂. Gupta et al. (2011) ao analisarem amostras soldadas da liga 7475 em meio de NaCl 3,5% (massa), variando somente a velocidade de rotação da ferramenta, verificaram que as propriedades de resistência à corrosão da ZM se mostraram superiores com o aumento da velocidade.

3.3.1 Diferenças microestruturais ocasionadas pela FSW

Mesmo não levando o material a fusão, o aquecimento durante o processo FSW causa mudanças microestruturais, tanto na interface, quanto nas proximidades dos materiais que estão sendo unidos. A primeira tentativa de classificar as diferentes microestruturas foi feita utilizando microscopia óptica com ligas de alumínio. Depois foi feita uma revisão e adaptação dos termos microestruturais pela *American Welding Society* (AWS) que englobou todos os tipos de materiais metálicos (THREADGILL, 2009).

A Figura 3.3 mostra as diferentes microestruturas geradas após o processo FSW em uma liga de alumínio 2024. Estas são definidas abaixo conforme literatura (JUNIOR, 2003; ROLDO, 2004).

Figura 3.3: Identificação das regiões com diferentes microestruturas na liga 2024 soldada por processo FSW (A: MB, não afetado pelo processo; B: ZTA, afetado termicamente mas sem deformação plástica visível; C: ZTMA, afetado pelo calor e deformação plástica; elipse indica a ZM, região com completa recrystalização) (THREADGILL et al., 2009).

- Metal de base (MB): considerada uma região não afetada pelo processo de soldagem, ou seja, não ocorre diferença em sua microestrutura.
- Zona termicamente afetada (ZTA) na qual o aquecimento durante o processo modifica a microestrutura e/ou propriedades mecânicas. Entretanto, não apresenta deformação plástica.
- Zona termomecanicamente afetada (ZTMA), ou seja, região com contribuições do calor e da deformação plástica gerados no processo. O calor gerado pela ferramenta gera a solubilização e reprecipitação do material, formando precipitados a partir da solução sólida.
- Zona misturada (ZM), onde ocorre a completa recristalização com refinamento de grãos devido aos altos níveis de deformação em elevada temperatura. Consiste em grãos menores e equiaxiais (2 μm a 5 μm), considerada a região recristalizada da ZTMA nas ligas de alumínio.

A extensão destas regiões é dependente das variáveis do processo, tais como, tamanho e tipo de ferramenta de soldagem, velocidade de deslocamento e de rotação, afetando diretamente a temperatura e as taxas de deformação atingidas na região da junta soldada (NANDAN et al., 2008).

Na soldagem entre materiais similares a estrutura da ZM é conhecida como anéis de cebola (*onion ring*), ou seja, uma estrutura que consiste em círculos concêntricos, conforme pode ser observado pela área circulada na Figura 3.3. O formato desses anéis depende tanto dos parâmetros do processo, quanto do tipo do material. Jariyaboon et al. (2011) investigaram estes anéis presentes na zona misturada da liga 2024, e verificaram que as regiões mais escuras possuíam maior densidade de precipitados de fase S e, conseqüentemente, maior reatividade anódica do que as regiões mais claras.

As características microestruturais das juntas dissimilares soldadas por FSW são bem próximas às similares, apresentando as mesmas regiões. Entretanto, os anéis oriundos dos materiais dissimilares são mais evidentes. Apresentam estruturas formadas por lamelas alternadas dos dois materiais, compondo a junta soldada (JIN et al., 2001).

3.3.2 Vantagens e desvantagens

Por ser um processo que não leva os materiais à fusão, o FSW apresenta diversas vantagens quando comparado aos processos convencionais de soldagem (TIG MIG/MAG e laser), tais como, baixa taxa de calor fornecido ao material, baixa distorção do material soldado e a inexistência de trincas a quente. Além do que, materiais de diversas espessuras podem ser unidos por esse tipo de soldagem e a soldagem pode ser realizada em diferentes posições (topo e sobreposta) (ALVES, 2010; MARCONATO, 2009). Não é necessário metal de adição e/ou gás de proteção, não produz fumos, respingos e porosidades durante a execução da soldagem. Como o processo é automatizado, garante rapidez, economia e repetibilidade (ALVES, 2010; POTOMATI, 2006; FIORAVANTI, 2008).

Entretanto, algumas limitações devem ser consideradas: dificuldade de unir materiais de alto ponto de fusão e a necessidade de um sistema com forte fixação, por se tratar de um método de soldagem que envolve forças axiais (CAPELARI, 2006). Pode-se ressaltar também como desvantagem, o processo ser totalmente mecanizado, pois impede a sua utilização em aplicações onde o acesso ou a forma do material a ser soldado é muito complexo, sendo que nestes casos são mais adequados os processos de soldagens mais convencionais. Outra crítica é a presença de um orifício na extremidade do cordão de solda, parte em que o pino é retirado do material (THREADGILL, 2009).

3.4 Corrosão do alumínio e suas ligas

Pode-se definir corrosão como sendo a deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, estando ou não associada a esforços mecânicos (GENTIL, 2012). Segundo Callister (2008), corrosão é um ataque destrutivo e não intencional, com início na superfície do material. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade (RAMANATHAN, 1997).

O Al quando exposto ao ar desenvolve um filme isolante natural de alumina (Al_2O_3), chamado também de película passiva. Este filme de óxido, cuja espessura varia de 2-10 nm, protege o metal da corrosão em ambientes aproximadamente neutros e pouco agressivos, pois impede que elétrons

produzidos por reações de oxidação atinjam a interface entre o óxido e o meio (ASM Metals Handbook, 1990). Em ambientes ácidos ($\text{pH} < 4$) ou alcalinos ($\text{pH} > 8,5$) ocorre deterioração do filme de óxido e, em consequência, aumento da taxa de corrosão do material, que também dependerá dos íons que atuam no meio (Pourbaix, 1963).

Várias das ligas de Al possuem resistência à corrosão inferior ao Al puro, pois os elementos adicionados para melhorar as propriedades mecânicas, formam compostos intermetálicos que prejudicam as propriedades de resistência à corrosão do material. A formação do filme óxido se torna irregular e menos espesso devido aos IMs presentes. Quando exposto ao meio corrosivo, ocorre a quebra desse filme, com ataques locais, e formação de pequenas áreas anódicas (PALOMINO, 2007).

Em ligas de Al o tipo mais comum de corrosão é a localizada, pela separação de reações anódicas e catódicas. Ramanathan (1997) define corrosão localizada como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica, ocorrendo em condições nas quais uma grande parte da superfície permanece inalterada ou ligeiramente atacada. A reação anódica principal na corrosão do Al e suas ligas corresponde à dissolução do metal, segundo:

As reações catódicas, por sua vez, correspondem à reação de redução do oxigênio, em meios neutros e aerados, como mostrado na Eq. 2 ou pela redução dos íons H^+ , em soluções ácidas apresentado na Eq. 3:

A acidificação localizada nas regiões anódicas é causada pela hidrólise e diminuição do pH local. Esta reação é promovida pelos íons metálicos Al^{3+} que atraem os ânions do meio corrosivo, como por exemplo, os íons cloreto:

Algumas das principais formas de corrosão localizada observadas nas ligas de alumínio de uso na indústria aeronáutica são: corrosão por pite, corrosão intergranular e corrosão galvânica, podendo esta última ser ocasionada pela junção de materiais diferentes ao longo da estrutura das aeronaves.

3.4.1 Corrosão por pite

Corrosão por pite é um tipo de ataque localizado que ocorre na superfície de materiais passivos quando expostos a meios contendo íons agressivos. Os pites mais perigosos correspondem a cavidades de pequenas aberturas e considerável profundidade de penetração na superfície do material, podendo variar na ordem de micrômetros a milímetros (GEMELLI, 2001). É o ataque mais comum em ligas de Al, com caráter prejudicial ao desempenho dos componentes metálicos, pois podem prover pontos para início de trincas, diminuir a resistência total, ou penetrar o metal completamente e causar fuga de gases ou líquidos contidos (RAMANATHAN, 1997; GEMELLI, 2001).

O início do ataque por pite se dá pela presença de micropilhas causadas por heterogeneidades na superfície, tais como IMs (que atuam como áreas catódicas ou anódicas em relação à matriz), ou pequenas variações na composição química do metal, causando a quebra do filme passivo (CALLISTER, 2008). Dessa forma, superfícies polidas e materiais com menos impurezas apresentam maior resistência à corrosão por pite.

A iniciação e propagação da corrosão por pite é um processo complexo que ocorre em diversas etapas. A etapa de iniciação ainda não foi completamente esclarecida (CAMPESTRINI, 2002). Entretanto, a explicação de forma sucinta se dá pela quebra local da película passiva por íons agressivos (sendo o cloreto o mais importante). Desenvolve-se um processo de dissolução do metal, com cinética rápida, e as reações de redução ocorrem nas áreas adjacentes da superfície. Após a iniciação do ataque, as reações dentro do pite levam à redução do pH local, provocam aumento da concentração de

cloreto no interior do pite, alimentando as reações através de um mecanismo autocatalítico (SOLTIS, 2015).

Com a dissolução dos íons metálicos (Al^{3+}) aumenta a concentração destes no interior do pite os quais começam a se difundir para a abertura da cavidade. Pela reação catódica de redução do O_2 (Eq. 2), os íons metálicos encontram um meio cada vez mais alcalino, ocorrendo a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, na forma de um gel branco, que é visto como produto de corrosão. O acúmulo desse produto na entrada do pite bloqueia o acesso dos íons cloreto, diminuindo a propagação do pite, até o ponto em que a propagação deste pode cessar totalmente (GALBONI, 2011).

3.4.2 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na qual um caminho estreito é corroído preferencialmente ao longo dos contornos de grão. É um tipo de corrosão perigosa e de difícil detecção. Altera as características mecânicas do material, podendo causar diminuição de espessura, e em casos mais severos, perda significativa das propriedades de tração (RAMANATHAN, 1997; CAMPESTRINI, 2002).

Os fatores que contribuem para o ataque intergranular são: acúmulo de impurezas, enriquecimento ou empobrecimento em um determinado elemento de liga e precipitação de fases com diferentes atividades eletroquímicas.

O mecanismo da corrosão intergranular, de acordo com fatores eletroquímicos, se dá pela formação de pilhas locais entre a matriz e os precipitados, levando à dissolução da fase ou dos elementos menos nobres nos precipitados ativos. A dissolução do elemento mais susceptível pode ocorrer tanto a partir da solução sólida, como a partir de partículas intermetálicas. Quando os precipitados formados nos contornos de grão são anódicos em relação à matriz (MgZn_2 , Al_3Mg_2 e Mg_2Si), estes são preferencialmente dissolvidos (MORETO, 2012). Como resultado, um canal fino é formado, podendo levar à desagregação do grão. Já os precipitados que se comportam catodicamente em relação à matriz (Al_3Fe e Al_2Cu) permanecem intactos e células de ação local se desenvolvem entre a zona empobrecida no

elemento mais nobre e o precipitado, e entre estes e a matriz, levando à formação de trincas na zona empobrecida (RAMANATHAN, 1997).

A susceptibilidade à corrosão intergranular nas ligas de Al está relacionada com a composição e o tratamento térmico a que foram submetidas, pois podem favorecer a formação de precipitados endurecedores nos contornos de grãos (PALOMINO 2007). Ligas que têm aumento da resistência mecânica associado a processos de envelhecimento por precipitação são suscetíveis a este tipo de corrosão, como é o caso das ligas da série 2XXX e 7XXX (CAMPESTRINI, 2002).

Nas ligas da série 2XXX a corrosão intergranular geralmente ocorre devido ao empobrecimento em Cu nas regiões vizinhas aos contornos de grão, causado pela precipitação preferencial de precipitados ricos em Cu nestes contornos. Isto resulta na formação pares galvânicos entre a região empobrecida em cobre (zona anódica), ou seja, a região vizinha aos contornos, e os precipitados ricos em cobre (zona catódica). Já nas ligas da série 7XXX esse tipo de ataque ocorre devido à precipitação preferencial da fase η , $MgZn_2$, nos contornos de grãos, os quais são anódicos em relação à matriz, ou mesmo, pela dissolução de zonas empobrecidas em Cu ao longo dos contornos de grão, (DAVIS, 1999).

3.4.3 Corrosão galvânica

Quando materiais dissimilares são colocados em contato (fisicamente ou eletricamente) e imersos em meio corrosivo ou condutor, a diferença de potencial (ddp) entre eles produz um fluxo de corrente em que o metal mais nobre torna-se o cátodo e o mais ativo, o ânodo. (RAMANATHAN, 1997). Além da corrosão galvânica pela união de materiais com composições químicas diferentes, a corrosão galvânica também pode ocorrer entre os precipitados com potenciais diferentes em relação à matriz (De ABREU, 2016).

Durante o acoplamento galvânico, o mecanismo de corrosão se processa da seguinte forma: o metal mais nobre tem a diminuição de seu potencial de corrosão, com isso, passa a corroer com menor velocidade do que se estivesse isolado no mesmo meio. Já o metal menos nobre tem seu potencial de corrosão aumentado e passa a corroer mais rapidamente do que se estivesse isolado no mesmo meio. O ataque mais intenso ocorre perto da

junção entre os metais. Sabendo que o Al é menos nobre que a maioria dos metais mais comuns, à exceção do zinco, do cádmio e do magnésio, a corrosão galvânica pode ser uma forma séria e comum e ataque em ligas de Al (PALOMINO, 2007).

3.5 Corrosão em ligas da série 2XXX

A susceptibilidade à corrosão na liga 2024 está intrinsecamente relacionada a fatores microestruturais. De acordo com Chen et al. (1996), a corrosão na liga é determinada pela composição química e pelo tamanho dos IMs, em que os maiores provocam maior efeito galvânico. A distribuição dos IMs também pode influenciar. Se estiverem distribuídos em grupos, a corrosão localizada nas proximidades das mesmas pode expor ao eletrólito partículas subjacentes, enfatizando o crescimento em profundidade do pite através de novas nucleações e fusão dos mesmos.

Shao et al. (2003) observaram que mesmo após 2 h de imersão em solução 0,01 M de NaCl, a maioria dos IMs Al-Cu-Fe-Mn, bem como ao seu redor, permaneceram intactas. Os resultados de EDS identificaram a presença de uma película de óxido na superfície, inibindo a redução do oxigênio nestas partículas. Obispo et al., . 2000 verificaram que a composição dos IMs pode interferir no comportamento eletroquímico do mesmo em relação à matriz, ou seja, os IMs Al-Cu-Fe-Mn tendem a ser catódicos em relação à matriz. Entretanto, a presença de Si na composição desses IMs pode alterar a sua atividade eletroquímica para anódica em relação à matriz. Isso pode ocorrer, pois o Si apresenta comportamento mais anódico quando comparado ao Mn.

Chen et al. (1996) avaliaram a influência dos microconstituintes da liga 2024-T3 em solução 0,5 M de NaCl com diferentes valores de pH (3,7 e 11) e observaram que os IMs Al-Cu-Fe-Mn atuavam como cátodos em relação à matriz. Observaram também depressões na matriz ao redor desses IMs e notaram a presença de regiões que indicavam redeposição de Cu. Já os IMs de Al-Cu-Mg, por sua vez, atuaram sempre como áreas anódicas em relação à matriz nos três valores de pH analisados.

Warner et al. (1995) observaram que o potencial do IMs de fase S (Al_2CuMg) apresentou valores cerca de 300 mV a 400 mV mais negativos em relação aos da matriz. E quando expostas ao meio contendo íons agressivos

esses IMs sofreram dissolução seletiva, resultando em ataques localizados. Buchheit et al. (1997) .em estudos com a liga 2024-T3 em meio de NaCl 0,1 M, observaram que os IMs de fase S eram mais ativas quando comparadas com a matriz, sofrendo dissolução seletiva de Mg e Al. Os autores levantaram a hipótese que após a dissolução seletiva, os IMs enriquecidos em Cu, comportam-se como cátodo em relação à matriz.

Utilizando solução de cloreto, Shao et al. (2003) analisaram os IMs de fase S na liga 2024 e observaram três tipos de comportamento frente à corrosão: algumas desses IMs sofreram dissolução logo após imersão no meio corrosivo. Segundo os autores, quando exposta à solução de cloreto, a fase S e a matriz formaram uma micro-célula galvânica, na qual a fase S atuou como ânodo. Algumas outros IMs de fase S permaneceram aparentemente intactos, enquanto o ataque concentrou-se ao redor dos mesmos na matriz. As análises de EDS identificaram dissolução seletiva do Mg e enriquecimento em Cu, tornando o comportamento catódico em relação à matriz, facilitando a corrosão localizada na liga, como observado por Buchheit et al. (1997). E por fim, os autores também observaram situações em que tanto o IMs quanto a matriz ao seu redor não apresentaram nenhum ataque corrosivo.

Blanc et al. (1997) observaram que a dissolução dos IMs ocasiona a redeposição de Cu, diminuindo a resistência ao ataque localizado da liga 2024, especialmente na presença de espécies agressivas para o Cu, que é o caso dos íons cloreto. Estes favorecem a formação de micro pites na proximidade do metal redepositado. De acordo com Palomino (2007) o efeito sobre a corrosão localizada é menos acentuado nos IMs com comportamento anódico. Com a dissolução dos mesmos, o par galvânico desaparece, devendo cessar a corrosão, a menos que condições necessárias para a propagação de pites sejam estabelecidas no local de onde os IMs foram dissolvidos.

Queiroz et al. (2008) estudaram o efeito dos IMs sobre a resistência à corrosão da liga 2024-T3 em duas concentrações de cloreto (0,6 M e 0,01 M). Mesmo na menor concentração, o eletrólito foi altamente corrosivo para os IMs de Al-Cu-Mg, levando à sua dissolução parcial e ao ataque da matriz ao redor, logo na primeira hora de imersão. Devido ao ataque preferencial, muitos desses IMs foram removidos, aumentando os valores de impedância. O comportamento de corrosão dos IMs Al-Cu-Mn-Fe foi bastante aleatório. Os

autores não conseguiram estabelecer uma relação entre a concentração de cloreto ou o tempo de imersão e este tipo de inclusões.

Mesmo sendo característico, o ataque localizado das ligas da série 2XXX, Huang et al.(2016) compararam o impacto da corrosão uniforme sobre a liga 2024-T3 em relação às ligas 6061-T6 e 7075-T6. A liga 2024 apresentou corrosão uniforme similar à da liga 7075, ambas menos resistentes que a liga 6061, cuja matriz é mais limpa e há ausência de precipitados catódicos ativos.

Em investigações em que se estudou o efeito da variação de temperatura (20°C, 40°C, 60°C e 80°C) e da concentração de cloreto (0,01M, 0,1M e 1M), Huang et al. (2016) observaram que a exposição à solução aquosa de NaCl nas temperaturas mais elevadas ensaiadas, a corrosão uniforme diminui devido à formação de um filme óxido mais denso. Esta hipótese foi apoiada pelos resultados de microscopia e de espectroscopia de impedância. Já a concentração teve impacto no período de iniciação do ataque corrosivo. Altas concentrações resultam em maiores taxas de corrosão. Entretanto, aceleram também a precipitação de produtos de corrosão que impedem a corrosão uniforme. Já baixas concentrações levam a uma precipitação mais lenta, gerando uma corrosão mais uniforme em longo prazo.

De acordo com Campestrini (2002) a corrosão intergranular na liga 2024 está relacionada com a formação de uma região empobrecida em Cu adjacente aos contornos de grão, durante a precipitação preferencial dos precipitados ricos em Cu ao longo desta região. Isto resulta na formação de par galvânico entre a zona empobrecida em cobre (ânodo) e a matriz de Al e os precipitados mais nobres que atuam como cátodo, resultando em dissolução preferencial ao longo do contorno do grão.

3.6 Corrosão em ligas da série 7XXX

A literatura sobre o estudo da corrosão das ligas de alumínio 7XXX em soluções aquosas de NaCl é significativamente menos extensa que sobre as ligas da série 2XXX, fabricadas cinquenta anos antes (CODARO, 2006). Nesta parte da dissertação será abordada revisão referente à liga 7075, que apresenta os precipitados similares à liga 7475.

A iniciação da corrosão localizada nas ligas 7XXX é frequentemente associada aos IMs catódicos presentes. Birbilis et al.(2006) realizaram

medições eletroquímicas e caracterização microestrutural para verificar as propriedades físicas dos IMs nas ligas 7075. Verificaram que os IMs $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ atuou como cátodo local na evolução da corrosão localizada ($E_{\text{corr}}_{\text{precipitados}} > E_{\text{corr}}_{\text{matriz}}$), resultando no ataque na interface do IM com a matriz.

Li et al. (2007) estudaram o efeito do acoplamento galvânico do precipitado MgZn_2 (fase η) com a matriz da liga 7075, antes e após uma hora de exposição em solução 3,5% (massa) de NaCl. Evidenciaram ataque preferencial com a dissolução desses precipitados nos contornos de grãos. Birbilis e Buchheit (2005) classificaram as partículas intermetálicas da liga 7075 como: (i) Al_2Cu e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ com E_{corr} maior que o E_{corr} da matriz. Sugeriram que esses IMs são causadores do ataque corrosivo da matriz ao seu redor; (ii) os dispersóides Al_3Zr com E_{corr} maior que o E_{corr} da matriz. Entretanto, estes não foram associados à corrosão localizada por pite; (iii) precipitados de MgZn_2 com taxas de dissolução anódica elevadas, E_{corr} menor do que o E_{corr} da matriz, levando ao ataque intergranular; (iv) IMs de Al_2CuMg que sofrem dissolução seletiva e causam ataque da matriz ao seu redor.

Andreatta et al. (2003) estudaram o efeito do acoplamento galvânico entre as partículas intermetálicas e a matriz da liga 7075. Verificaram que os precipitados anódicas de fase η estavam distribuídos na matriz, contribuindo para diminuir o potencial da liga metálica. Já os IMs Al-Cu-Mg atuavam como catodos, gerando acoplamento galvânico e sendo os responsáveis pela dissolução preferencial da matriz.

3.7 Corrosão em ligas de alumínio soldadas por FSW

Mesmo sendo uma opção para unir materiais de baixa soldabilidade, como as ligas de alumínio, os parâmetros utilizados no processo FSW e a mudança microestrutural ocasionada podem alterar o desempenho frente à corrosão dessas ligas. Ao tratar-se de materiais dissimilares, além do efeito da mudança microestrutural, há tendências de acoplamento galvânico na região soldada.

Resultados de impedância eletroquímica e de polarização obtidos por Elatharasan e Kumar (2014) em estudos com a liga 7475, e por XU et al. (2010) com a liga 2219, ambas em meio 3,5% (massa) de NaCl, mostraram que o topo da zona misturada (ZM) apresentou melhor resistência à corrosão

em comparação com a raiz da junta soldada e do MB. Os dois grupos identificaram também que a resistência à corrosão diminuiu com o aumento de velocidade de rotação da ferramenta. Os autores atribuíram a diminuição da resistência à corrosão aos precipitados de segunda fase, Al_2Cu para a liga 2219 e aos IMs de Al-Cu-Fe-Zn e Al-Mg-Zn para a liga 7475. As partículas intermetálicas dificultaram a formação de um filme óxido contínuo e protetor, favorecendo os ataques localizados no material. Segundo Proton et al. (2013) a precipitação foi identificada como um parâmetro metalúrgico crítico na ZM. Proton et al. (2013) também observaram heterogeneidades microestruturais na secção transversal da ZM, ocasionando um acoplamento galvânico entre o topo e a raiz da junta soldada que, por sua vez, também apresentou comportamento mais anódico.

Jariyaboon et al. (2006) investigaram a resistência à corrosão da liga 2024 submetida a diferentes velocidades de rotação. Observaram ataque intergranular na ZM em resultado de soldagem FSW com baixas rotações, e ataque predominante na zona termicamente afetada (ZTA), para altas rotações. O aumento da reatividade anódica foi relacionado à sensitização nos contornos de grão, resultando em ataque intergranular nessas ligas. Com o aumento da velocidade de rotação a ZM atingiu temperaturas mais altas, o que resultou na dissolução de alguns precipitados, evitando esse tipo de ataque.

Sem variação dos parâmetros de soldagem, Bousquet et al. (2011) também observaram ataque corrosivo preferencial na ZTA da liga 2024 soldada por FSW, através de ensaios de corrosão intergranular. O principal fenômeno de corrosão ocorreu na zona afetada pela soldagem, sendo que a região mais atacada foi a ZTA perto da ZTMA, com profundidade de ataque de até 160 μm . Os ensaios eletroquímicos mostraram flutuação de potencial significativa para a ZTA, indicando maior atividade induzida pela corrosão localizada. Pelo mapeamento de potencial de toda a região soldada e do MB, houve diferença de potencial média de 75 mV, o que pode resultar em acoplamento galvânico quando o material soldado for completamente imerso num meio corrosivo.

Em relação ao efeito da variação dos parâmetros de soldagem na resistência à corrosão em juntas dissimilares, Donatus et al. (2015) estudaram a suscetibilidade à corrosão das ligas 5083 e 6082 soldadas por FSW, em solução de 3,5% de NaCl. Nas amostras soldadas com maior velocidade de

avanço da ferramenta (400 mm/min) foi observada maior susceptibilidade à corrosão quando comparadas às amostras soldadas com menor velocidade de avanço (300 mm/min). Segundo os autores, a menor velocidade de movimentação gera maior fluxo de calor, tornando a mistura dos materiais mais homogênea, com menos diferença microestrutural entre as zonas formadas.

Shen et al. 2011 verificaram propriedades anticorrosivas da região soldada de ligas 5083/6082 dissimilares superiores quando comparadas às das ligas testadas separadamente em solução de 0,2 mol/L NaHSO_3 + 0,6 mol/L NaCl. Os testes eletroquímicos foram coerentes com os testes de perda de massa realizados, onde a região soldada apresentou taxa média de corrosão menor do que os MBs, mostrando-se mais resistente à corrosão. A melhora da resistência à corrosão ocorreu devido à homogeneização dos constituintes químicos, tornando menos propenso a formar microcélulas localizadas. Já Davoodi et al. (2016) estudaram o comportamento frente à corrosão da junta dissimilar 5083/7023 em 3,5% de NaCl. A resposta eletroquímica da região soldada foi intermediária. No entanto, os autores observaram que a corrosão se iniciou na fronteira da junta soldada, devido à corrosão microgalvânica e também em torno dos IMs (Al-Fe-Si), particularmente no lado da liga 7023.

Em trabalhos independentes realizados com liga 2XXX soldada à 7XXX, Jariyaboon et al. (2007) e De Abreu (2016) verificaram acoplamento galvânico pelos resultados dos ensaios eletroquímicos, teste de imersão e visualização em gel ágar-ágar. Estes autores observaram maior propensão de ataque na região da ZM pertencente à liga 7XXX, que se comportou como ânodo da reação. Já a liga 2XXX foi protegida pela alta reatividade catódica causada por precipitados ricos em cobre, em resultado da dissolução seletiva de fase S nas regiões afetadas pela soldagem. De acordo com De Abreu (2016) a resistência à corrosão das ligas foi fortemente influenciada pela microestrutura das várias zonas formadas pelo processo de soldagem por FSW, sendo a ZTMA e ZM pertencentes à liga 7XXX as regiões mais suscetíveis à corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios realizados foram divididos em caracterização microestrutural, monitoramento corrosivo e caracterização eletroquímica. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma com a sequência das técnicas realizadas para o desenvolvimento desta dissertação. Os detalhes de cada etapa estão descritas nos métodos, item 4.2.

Figura 4.1: Fluxograma com a sequência das técnicas realizadas.

4.1 Material

O material utilizado no presente trabalho foi produzido pela ALCOA e fornecido pela *Embraer* na forma de chapa já soldada por FSW, com dimensões de (407 x 232 x 2) mm das ligas de alumínio 2024-T3 e 7475-T761. O procedimento de junção das chapas é apresentado na Figura 4.2(a), onde se verifica que o pino não consumível gira no sentido horário. A liga 2024 se encontra no lado de avanço (LA) e a 7475 no lado de retrocesso (LR). A Figura 4.2(b) apresenta uma macrografia das duas ligas e da junta soldada.

Figura 4.2: (a) Esquema dos materiais dissimilares unidos pelo processo FSW, indicando o sentido da rotação do pino de soldagem, o lado do avanço (LA) e do retrocesso (LR) adaptado de (MOCHIZUKI, 2006); (b) Macroscopia da chapa soldada.

4.2 Métodos

4.2.1 Composição química

Para verificar se as amostras fornecidas das ligas 2024 e 7475 continham as composições especificadas, foi efetuada análise de composição química. A técnica utilizada foi a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda. A análise química foi realizada no *Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA)* do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.2.2 Preparação da superfície

As superfícies das amostras foram preparadas para os ensaios por lixamento com lixas de SiC, até #4000, utilizando água como líquido refrigerante, seguido de polimento com suspensão de diamante de 3 μm e 1

μm . Após o polimento final, as amostras foram submersas em álcool etílico 99,5% para a realização da limpeza ultrassônica, a fim de remover as impurezas presentes na superfície. Em seguida, foram enxaguadas com água destilada, e secadas com jato de ar quente.

4.2.3 Caracterização microestrutural

4.2.3.1 Ataque metalográfico

O ataque metalográfico, para revelação dos contornos de grãos nas diferentes regiões afetadas pelo processo de soldagem e não afetadas, foi realizado com uma solução de composição 25% HNO_3 e 2% HF em 100 mL H_2O a $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$. O ataque foi iniciado com imersão durante 05 segundos, seguido por observação microscópica, continuado até que os contornos de cada região fossem revelados. Os tempos utilizados para cada região são apresentados na Tabela 4.1. A superfície atacada foi então observada em microscópio óptico (MO), Leica modelo DMLM.

Tabela 4.1: Tempos de ataque utilizados na revelação dos contornos de grão para as diferentes regiões afetadas pela soldagem FSW e para os metais de base.

Região	Tempo (s)
MB 2024	10
ZTMA 2024	05
ZM	05
ZTMA 7475	10
MB 7475	15

4.2.3.2 Análises com técnicas microscópicas

As análises de microscopia foram realizadas com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), Hitachi modelo TM-3000, com tensão de aceleração de 15 keV, localizado no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM/Ipen) e do microscópio de eletrônico de varredura de alta resolução (FEG), modelo Quanta 650 da marca FEI, com tensão de aceleração de 15 keV e 20 keV, localizado no Laboratório Nacional de nanotecnologia

(LNNano). O MEV e o FEG possuíam o espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS). As observações foram realizadas em amostras polidas para caracterizar a morfologia, a composição e distribuição dos principais precipitados presentes nas regiões não afetadas pela soldagem das duas ligas (MB), e nas regiões afetadas por FSW. A observação foi realizada também para monitoramento do desenvolvimento da corrosão por diferentes tempos de exposição ao eletrólito.

4.2.3.3 Teste de visualização em gel ágar-ágar

O teste de visualização em gel ágar-ágar foi utilizado para identificar a susceptibilidade à corrosão através de alterações de coloração de acordo com a variação do pH local. A solução para este ensaio foi preparada aquecendo 100 mL de NaCl 10 mM até $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ em um béquer de 250 mL. Após atingir ponto de fervura foram adicionados 03 g de ágar-ágar bacteriológico e 15 mL de indicador universal. Homogeneizou-se a solução com o auxílio de um bastão de vidro fora do aquecedor, e em seguida foi colocada a solução em uma placa de petri com a amostra a ser analisada, até que a solução cobrisse a amostra.

4.2.4 Ensaios eletroquímicos

4.2.4.1 Células eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em duas células eletroquímicas com áreas diferentes de exposição ao meio corrosivo: 1 cm^2 e $0,035\text{ cm}^2$. Com o objetivo de comparação e avaliação do efeito do processo de soldagem, primeiramente foi investigado o comportamento eletroquímico das ligas de alumínio isoladas e da área contendo todas as regiões afetadas pelo processo de soldagem, com a ilustração esquemática na Figura 4.3, com área exposta igual a 1 cm^2 . Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica horizontal com três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET); eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl KCl_{sat} , e fio de platina como contra eletrodo (CE), como mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.3: Ilustração esquemática de regiões do material estudado com a célula eletroquímica de 1 cm².

Figura 4.4: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos globais (área de exposição do material ao meio igual a 1 cm²).

O uso de uma célula com área exposta do ET igual a 0,035 cm² teve como objetivo restringir as diferentes regiões afetadas ou não pela soldagem à exposição ao meio. O arranjo experimental adotado para esta área de exposição foi o mesmo que para a área de 1 cm², porém, o eletrodo de trabalho foi colocado na posição horizontal, como ilustra a Figura 4.5 (a) e (b).

Figura 4.5: Célula eletroquímica com área de exposição ao meio de 0,035 cm² indicando a (a) posição do ER e CE e (b) ET.

4.2.4.2 Medidas de potencial de Circuito Aberto (PCA)

Medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e sua evolução com o tempo foram realizadas para se avaliar estabilização do sistema antes dos ensaios de impedância eletroquímica. Todos os ensaios foram realizados pelo menos após 2 horas de medidas de PCA, tempo em que já foi observada a estabilidade do sistema.

4.2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no PCA em solução 10 mM de NaCl, naturalmente aerada e a $(22 \pm 1) ^\circ\text{C}$, utilizando potenciostato acoplado a um frequencímetro (*Potenciostato Eletrochemical Interface SI 1287 e Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260*), ambos *Solartron*, acoplados a um microcomputador para controle de processamento de dados. Estes ensaios foram realizados em triplicata a partir do PCA, em um intervalo de frequência de 10 KHz a 10 mHz, com frequência de aquisição de dados de 10 pontos/década e amplitude de perturbação de 20 mV (rms). As medidas de EIE foram obtidas de 2 a 72 horas para a célula com 1 cm² de área exposta, e de 2 a 24 horas para a célula com exposição de área correspondente a 0,035 cm². Os resultados experimentais de EIE globais foram ajustados a modelos de circuito elétrico equivalente (CEE) utilizando o *software ZView*.

4.2.4.4 Curvas de polarização

Curvas de polarização potenciodinâmica, anódicas e catódicas, foram obtidas em ensaios separados, a partir do PCA após 2 horas de imersão em eletrólito 10 mM de NaCl. Para a célula eletroquímica com 1 cm² de área do eletrodo de trabalho exposta ao meio foi utilizado velocidade de varredura de 0,5 mV/s. As varreduras anódicas e catódicas foram iniciadas em 20 mV abaixo ou acima do PCA, respectivamente. Já para os ensaios com a micro-célula foi utilizado velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciadas em 50 mV abaixo ou acima do PCA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química das ligas 2024 e 7475

A composição química das ligas 2024 e 7475 foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda. Esta técnica consiste em uma análise semiquantitativa, direta e não destrutiva. Os resultados, apresentados na Tabela 5.1, foram normalizados para 100%, e referem-se à média e o desvio padrão estimados para um nível de confiança de 95%.

Tabela 5.1: Composição química das ligas estudadas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda.

Elemento	2024		7475	
	Teor (%)	Nominal (%)*	Teor (%)	Nominal (%)**
Al	92,30 ± 0,50	Balanço	89,40 ± 0,50	Balanço
Mg	1,60 ± 0,20	1,20 -1,80	1,90 ± 0,20	1,20-1,90
Si	0,19 ± 0,02	Máx 0,50	0,15 ± 0,02	Máx 0,10
Ti	0,05 ± 0,01	Máx 0,15	0,04 ± 0,01	Máx 0,06
Cr	0,04 ± 0,02	Máx 0,10	0,22 ± 0,01	0,18-0,25
Mn	0,64 ± 0,06	0,30-0,90	0,02 ± 0,01	Máx 0,06
Fe	0,22 ± 0,01	Máx 0,50	0,12 ± 0,02	Máx 0,12
Cu	<u>4,80 ± 0,50</u>	<u>3,80-4,90</u>	1,70 ± 0,20	1,20-1,90
Zn	0,08 ± 0,01	Máx 0,25	<u>6,20 ± 0,60</u>	<u>5,20-6,20</u>

* Limites de teor (%) nominal segundo ASM para a liga 2024

**Limites de teor (%) nominal segundo ASM para a liga 7475

Disponível <http://www.aerospacemetals.com>

A liga 2024 possui o cobre como principal elemento de liga. Este elemento tem a finalidade de aumentar a resistência mecânica do material quando se encontra na forma de precipitados coerentes, finamente dispersos na matriz (BUCHHEIT et al., 1997, CAMPESTRINI, 2002). A liga também possui teor de magnésio relativamente alto e é empregada na fuselagem das aeronaves (estrutura interna e externa). A liga 7475 tem como principal

elemento de liga o Zn, além dos elementos Mg e Cu. Por ser mais resistente mecanicamente é utilizada, por exemplo, na estrutura das asas do avião (FERRARI, 2011). De acordo com a ASM (*Aerospace Specification Metals Inc.*) os valores obtidos estão dentro dos especificados para as ligas 2024 e 7475.

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Ligas de alumínio 2024 e 7475

A Figura 5.1 (a) e (b) mostra as micrografias da superfície das ligas 2024 e 7475, respectivamente, obtidas por MEV após polimento.

Figura 5.1: Micrografias obtidas por MEV após polimento da superfície das ligas (a) 2024 e (b) 7475. As setas apontam regiões com arrancamento.

A microestrutura da liga 2024 é complexa com grande número de IMs. De fato, na liga 2024 foi observada maior concentração de IMs de diferentes morfologias, distribuídos uniformemente ao longo da matriz. Já a liga 7475 apresentou menor quantidade de IMs não homogêneamente distribuídos. Alguns pontos escuros (indicados pelas setas) com dimensões menores também foram observados nas duas ligas, devido a possível arrancamento de precipitados durante o processo mecânico de preparação da superfície, sendo mais visível na liga 7475.

Embora a literatura relate vários tipos de IMs na liga 2024 (Buchheit et al., 1997), neste trabalho, assim como nos trabalhos de Queiroz, (2008) e Campestrini et al. (2004), foram identificados os dois tipos mais comuns, a saber, IMs arredondados e compactos, com tamanhos máximos de 5 μm , apresentados na Figura 5.2 (a), denominados fase S e compostos por Al-Cu-Mg (Figura 5.3 (b)) além de IMs maiores, com morfologia heterogênea, com aspecto quebradiço, apresentados na Figura 5.3 ((a) e (b)), cujos principais elementos são o Al-Cu-Fe-Mn (Figura 5.3 (c)).

Figura 5.2: Micrografia por MEV e análise por EDS (a) dos IMs tipo S (Al-Cu-Mg) presentes na liga 2024 e (b) resultados da análise de EDS dos IMs (% em massa).

Figura 5.3: Micrografias obtidas por MEV (a) e (b) dos IMs compostos por Al-Cu-Fe-Mn presentes na liga 2024 e (c) resultados da análise por EDS dos IMs (% em massa).

Em relação à liga 7475, apesar de alguns IMs apresentarem diferentes morfologias (lisos ou quebradiços), como os observados na Figura 5.4 (a), as análises por EDS indicaram Al, Cu e Fe como elementos constituintes principais (Figura 5.4), com dimensões da ordem de 10 μm (Birbilis et al., 2006). As análises também identificaram a presença do Zn. Mas, devido aos baixos valores detectados deste elemento, pode ser interferência da matriz. Ao realizar a caracterização microestrutural, Ferrari (2011) observou os mesmos elementos nos precipitados da liga 7475, detectando o Zn em baixa concentração apenas em alguns resultados de EDS, também atribuindo à interferência da matriz.

Figura 5.4: Micrografias obtidas por MEV e análise por EDS (a) dos principais IMs Al-Cu-Fe presentes na liga 7475 e (b) resultados da análise por EDS dos IMs (% em massa).

5.2.2 Regiões afetadas pelo processo de soldagem

A Figura 5.5 apresenta a estrutura dos grãos nas regiões afetadas e não afetadas pela soldagem, após ataque metalográfico. A contribuição das duas ligas é observada pela diferença de coloração, principalmente na parte inferior da junta soldada, em que as regiões mais escuras pertencem à liga 2024, e as mais claras à liga 7475. Com o ataque metalográfico não foi possível identificar a extensão da ZTA. Entretanto sabe-se que a região vizinha à ZTMA é a ZTA, e esta foi avaliada nos ensaios de imersão e eletroquímicos.

Figura 5.5: Micrografias óticas da estrutura dos grãos em secção transversal após ataque metalográfico em HNO_3 (24%) e HF (2%) em 100 mL de H_2O a 4°C (a) ZM; (b) ZTMA da liga 2024; (c) ZTMA da liga 7475; (d) MB da liga 2024; (e) MB da liga 7475. Vista superior da interface (f) ZTMA/ZM na liga 2024 e (g) ZM/ZTMA na liga 7475.

A ZM observada na Figura 5.5 (a) indica que esta região consiste em grãos menores e equiaxiais, resultado da recristalização dinâmica devido ao processo de soldagem (THREADGILL et al., 2009). A ZM corresponde à região em que o pino da ferramenta entra em contato com o material a ser soldado (CAPELARI, 2006). Há uma transição entre os grãos alongados na ZTMA e os grãos equiaxiais da ZM, tanto do lado do avanço (2024) observado na Figura 5.5 (b), quanto do retrocesso (7475) na Figura 5.5 (c). Os grãos do MB das duas ligas na parte em que o processo de soldagem não interferiu, mostraram-se alongados, Figura 5.5 ((d) e (e)), com característicos de materiais laminados. Quando a superfície soldada é observada, Figura 5.5 ((f) e (g)), a transição entre as regiões ZM/ZTMA é mais evidente, principalmente no lado de avanço (neste trabalho, a liga 2024), por se tratar da região exposta a maiores temperaturas, e maior deformação mecânica, neste último caso por ser a região de onde o material é “retirado”, sendo “transferido” para o lado de retrocesso.

Para relacionar os parâmetros de soldagem, temperatura atingida com as microestruturas e as propriedades das diferentes regiões afetadas pela soldagem é necessário conhecer a história térmica à qual a junta soldada foi submetida (LÓPEZ, 2012). Como a amostra utilizada para o desenvolvimento desse trabalho já foi fornecida soldada, não foi possível relacionar os parâmetros de soldagem com as propriedades apresentadas por cada região. Entretanto, o ataque metalográfico permitiu observar que além de alterar o tamanho do grão, o processo de soldagem também influenciou na orientação dos mesmos.

A Figura 5.6 (a) mostra micrografia com vista de topo da ZM obtida por MEV. Nesta micrografia se tem a junção dos dois materiais na qual pode ser notado que os precipitados seguem um fluxo preferencial no sentido de rotação do pino de soldagem. Quanto mais perto da região soldada, mais evidente é esta característica. Ao afastar-se das regiões da ZM e ZTMA, a microestrutura torna-se similar à do MB, como mostra a Figura 5.6 ((b) e (c)) para a liga 2024 e para a liga 7475, respectivamente.

A contribuição dos dois materiais é mostrada na ZM pela formação de “lamelas”, em que as mais escuras e do lado esquerdo são referentes à liga 2024, enquanto as mais claras e no lado direito, à liga 7475. A formação das

lamelas é atribuída à rotação do pino e à movimentação transversal da ferramenta na direção da soldagem (MURR et al., 2001; LEE et al., 2003). O processo FSW em ligas dissimilares forma fronteiras entre as diferentes composições químicas dos materiais.

Figura 5.6: Micrografias obtidas por MEV após polimento da superfície da (a) ZM; (b) interface entre ZTMA/ZM da liga 2024; (c) interface entre ZM/ZTMA da liga 7475.

Na interface das duas ligas, ao longo de toda a ZM, foi observada maior densidade de IMs na liga 2024. Os IMs na região da ZM/ZTMA da liga 7475 aparecem como partículas fragmentadas similares a “cometas” (Figura 5.7 (a)). O mapeamento por EDS (Figura 5.7 (b)) indicou que os IMS contendo Cu e Fe, provavelmente de ambas as ligas, foram fragmentados durante o processo de soldagem, e se depositaram preferencialmente no lado do retrocesso (ZM e ZTMA da liga 7475). Por outro lado, os IMs de fase S, provenientes da liga 2024, permaneceram intactos (Figura 5.7 (c)); afetados apenas pela movimentação da ferramenta. O mesmo comportamento foi observado em trabalho de ligas dissimilares da série 2XXX e 7XXX soldadas por FSW (JARIYABOON et al., 2007).

Figura 5.7: Micrografias obtidas por MEV das ligas 2024 e 7475 soldadas por FSW mostrando (a) distribuição dos IMs presentes na ZM, (b) mapeamento dos IMs fragmentados e (c) IMs de Al-Cu-Mg.

Foi realizada análise por EDS a partir de observações por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-EDS) para evitar interferência da matriz no resultado, uma vez que as partículas fragmentadas são menores em relação aos IMs encontrados na região não afetada pela solda (MB), (Figura 5.8).

Figura 5.8: Micrografia obtida por FEG-MEV após polimento da superfície da região da ZM com pontos indicados onde foram obtidos espectros de EDS (espectro) nas partículas fragmentadas encontradas na liga 7475.

A Tabela 5.2 apresenta a análise realizada por FEG-EDS da composição dos principais IMs fragmentados.

Tabela 5.2: Análise por FEG-EDS da composição dos IMs fragmentados encontrados na zona misturada (ZM).

Espectro	Al	Cu	Fe	Zn	Mg
39	56,6	28,9	14,5	-	-
40	60,7	26,7	12,5	-	-
41	61,5	27,8	10,7	-	-
42	59,0	28,7	12,3	-	-
43	69,1	19,1	7,7	3,0	1,1
44	62,6	24,9	9,3	3,2	-
45	77,9	11,2	4,6	4,5	1,7
46	74,2	14,7	5,9	3,3	1,8
Média (desvio padrão)	65,2 (7,7)	20,6 (7,7)	11,8 (7,3)	3,5 (0,7)	1,5 (0,4)
47 (Matriz)	90,3	1,4	-	5,9	2,3
Comp. Liga 7475*	Balanço	1,2 -1,9	Máx 0,12	5,2-6,2	1,2-1,9

*Limites de teor (%) nominal segundo ASM para a liga 7475.

Observa-se que a composição de grande parte dos IMs fragmentados (39 a 42) consistiu principalmente em Al-Cu-Fe, com proporção média de 3:2:1, enquanto outros, continham também Zn e Mg, ou sofreram interferência da matriz (espectro 47).

Os valores obtidos pelo espectro 47 referentes a uma região da liga 7475 presente na ZM estão de acordo com a composição do respectivo MB, conforme apresentada na última linha da tabela.

5.3 Monitoramento do processo de corrosão

5.3.1 Teste de visualização em gel ágar-ágar

A Figura 5.9 (a-d) mostra a superfície do material soldado após diferentes tempos de exposição ao gel ágar-ágar. Este teste permitiu identificar as regiões anódicas e catódicas ao longo da amostra soldada.

Figura 5.9: Teste de visualização em gel ágar-ágar com indicador universal nas ligas 2024 e 7475 soldadas por FSW após (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 8 h e (d) 24 h de exposição.

A escolha de utilização de solução com concentração 10 mM de NaCl na preparação do teste, diferentemente da relatada na literatura (JARIYABOON et al., 2006; de ABREU, 2016) foi feita para comparar o desenvolvimento do processo de corrosão no teste de visualização em gel ágar-ágar em condições similares às dos demais ensaios realizados neste trabalho.

Após 1 h de exposição ao gel ágar-ágar, Figura 5.9 (a), não foi verificada nenhuma mudança de coloração aparente. Entretanto, após 2 h, o lado da liga 2024 apresentou coloração levemente esverdeada, a qual se intensificou e se espalhou com o tempo de ensaio devido à alcalinização do meio, resultado da reação de redução do oxigênio, gerando íons hidroxila, Figura 5.9 (b). Já no lado da liga 7475, a coloração tendeu com o tempo ao amarelo/alaranjado, típica de pHs ácidos o que se deve à hidrólise estimulada por íons de alumínio e outros gerados na dissolução anódica (Figura 5.9 (c)). Os pontos claros observados nas imagens são efeitos do *flash* da câmera utilizada.

5.3.2 Ensaio de imersão em solução 10 mM de NaCl

A Figura 5.10 (a-d) mostra a superfície da amostra durante e após 24 h do ensaio de imersão. Durante o ensaio de imersão ocorreu formação de bolhas a cerca de 2 mm do centro da ZM da 7475, a partir de 2 h de exposição ao meio (Figura 5.10 (a)). De acordo com a orientação dos grãos revelados pelo ataque metalográfico (Figura 5.5), pode-se deduzir que a formação de bolhas ocorreu próximo à interface ZM/ZTMA da liga 7475. Após 24 h de imersão (Figura 5.10 (b)) a região de interface das ligas (ZM) mostrou-se a mais atacada, destacando a interface entre as ligas na forma de “*dentes*” da junta soldada. Foram observados a olho nu pontos de corrosão na região da interface ZM/ZTMA da liga 7475 conforme indicam as setas na Figura 5.10 (c).

Bolhas também foram observadas na interface ZM/ZTMA quando se avaliou a secção transversal da amostra, porém estas não ficaram alinhadas verticalmente, mas seguiram o formato cônico da região da interface, como sugerido pelo ataque metalográfico. Ma et al. (2015) ao avaliarem o comportamento corrosivo dos IMs na liga 2099 em meio de NaCl 3,5% também verificaram a formação de bolhas. Os autores associaram a formação de

bolhas de gás à corrosão desenvolvida na superfície da liga. Com o ataque localizado, ocorre a dissolução de partículas intermetálicas mais ativas do que a matriz, produzindo íons metálicos que sofrem hidrólise, promovendo a acidificação local, liberando gás H_2 (FRANKEL,1998).

O ataque corrosivo na seção transversal da amostra, após 24 h (Figura 5.10 (d)), bem como na superfície, foi mais acentuado nas regiões em que foram observadas bolhas durante o ensaio de imersão.

Figura 5.10: Macrografias da superfície da junta soldada (a) durante o ensaio de imersão mostrando a formação de bolhas após 2 h de imersão e (b) amostra submetida a 24h de ensaio. Ampliação indicando o ataque corrosivo na (c) superfície e (d) na seção transversal da junta soldada.

5.3.2.1 Monitoramento corrosivo do MB das ligas 2024 e 7475

A Figura 5.11 apresenta a superfície da liga 2024 (MB) em diferentes regiões após 2 h, 5 h e 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Após 2 h de ensaio foi observado ataque por pite na superfície da liga 2024, Figura 5.11 (a). Segundo Shao et al. (2003) esse tipo de ataque na liga 2024 é resultado da

corrosão seletiva do Mg e consequente dissolução dos IMs de fase S (Al-Cu-Mg) com dimensões geralmente inferiores a 1 μm , os quais são inicialmente anódicos em relação à matriz. Também foi observado para os precipitados desse tipo e com dimensões pouco maiores que 1 μm , ataque da matriz vizinha, com dissolução parcial dos mesmos, desde as primeiras horas de imersão (indicado pelos círculos).

Figura 5.11: Micrografias obtidas por MEV da liga 2024 após (a) 2 h, (b) 5 h e (c) 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Círculos indicam ataque corrosivo nos IMs, os quadrados e setas indicam os IMs aparentemente inalterados.

O ataque corrosivo nos IMs de fase S em soluções pouco agressivas contendo cloreto ocorre inicialmente pela corrosão seletiva do Mg presente nos mesmos, deixando o precipitado enriquecido em Cu. Este ataque torna o IM mais nobre que a matriz e, portanto, catódico em relação a ela, podendo ser originadas microfrestas entre o IM e a matriz (BOAG et al. 2011). Entretanto, alguns IMs de fase S ainda não haviam apresentado corrosão, mesmo após

5 h de imersão, como indicado pelos quadrados na Figura 5.11 ((a) e (b)). O pH do meio não foi verificado, mas Boag et al. (2011) em estudos de corrosão nos IMs da liga 2024 em meio 0,1 M de NaCl, observaram que os compostos de Mg têm pouca solubilidade em meios alcalinos.

Shao et al. (2003) e Queiroz (2008) observaram que após imersão em NaCl alguns desses IMs apresentaram concentrações de Mg cerca de 10 vezes menor do que a típica deles, mostrando forte ataque seletivo desse elemento, enquanto outros precipitados com a mesma composição mostravam-se inalterados. De acordo com Schmutz e Frankel (1998), a preservação dos IMs de fase S é atribuída a uma película superficial que se desenvolve sobre eles quando a liga é exposta a solução de NaCl. Caso ocorresse a remoção dessa película, os precipitados dissolveriam rapidamente.

O outro tipo principal de IMs presente na liga 2024, cuja composição é Al-Cu-Fe-Mn, se mostrou bem mais estável do que a fase S, quando expostos ao mesmo meio. Os IMs Al-Cu-Fe-Mn permanecem intactos após 2 h de imersão em 10 mM de NaCl, como pode ser observado na Figura 5.11 (a), e indicado pelas setas. Segundo Schmutz e Frankel (1998), a preservação de IMs se deve aos óxidos que se formam na superfície, inibindo as reações de redução do oxigênio. Depois de 5 h de imersão, Figura 5.11 (b), alguns IMs apresentam ataque ao seu redor, e outros ainda permaneceram aparentemente inalterados. Pode-se dizer que pela natureza catódica, a matriz em torno dos mesmos se dissolve preferencialmente (BUCHHEIT et al., 2001; SCHMUTZ E FRANKEL, 1998). Queiroz (2008) avaliou o comportamento frente à corrosão da liga 2024 em meio de baixa agressividade. Observaram que os IMs de Al-Cu-Fe-Mn e a matriz ao redor dos mesmos não sofreram ataque após as primeiras horas de imersão. De acordo com Buchheit et al. (1995), em presença de oxigênio ocorre formação de uma película de óxido sobre esses IMs, o que dificulta a reação catódica sobre os mesmos. Após 24 h de imersão, a superfície da liga 2024 mostrou-se totalmente atacada ao redor dos IMs e com grande quantidade de produto de corrosão depositado na superfície, Figura 5.11 (c).

A Figura 5.12 apresenta a superfície da liga 7475 após 2 h, 5 h e 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. O ataque corrosivo observado nesta liga após 2 h de imersão apresenta-se como pites, conforme indicado pelas

setas na Figura 5.12 (a). Para amostras expostas por 5 h ao meio de ensaio, foram observadas várias regiões com corrosão intergranular, a qual é bastante evidente para períodos de exposição de 24 h, como indicado na Figura 5.12 ((b) e (c)).

A corrosão intergranular nas ligas da série 7XXX está associada às precipitados endurecedores com dimensões nanométricas, compostas por MgZn_2 (fase η), que se precipitam preferencialmente nos contornos de grão e apresentam comportamento anódico em relação à matriz. Em presença de meios corrosivos estas são dissolvidas, e o ataque segue preferencialmente pelos contornos de grão (BIRBILIS et al., 2006). No trabalho De Abreu (2016) ficou evidente a propensão da liga 7475 a esse tipo de ataque durante ensaios de corrosão intergranular e de esfoliação.

Figura 5.12: Micrografias obtidas por MEV da liga 7475 após (a) 2 h, (b) 5 h, (c) e (d) 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Setas indicam ataque intergranular e os círculos ataque corrosivo em alguns IMs.

Grande parte dos IMs Al-Cu-Fe na liga 7475 não foram atacados mesmo após 24 h de imersão (Figura 5.12 (c) e (d)). Ainda que o ataque principal nesta liga não seja sobre os IMs, foi observada corrosão em alguns destes, indicado pelos círculos na Figura 5.12 ((b) e (d)). Birbilis et al. (2006), Dejun e Jinchun (2015) em estudos com a liga 7075 e com a liga 7475 respectivamente, observaram que tais IMs apresentam comportamento catódico em relação à matriz, na evolução da corrosão localizada em meio contendo cloreto, como pode ser observado pelo ataque da matriz ao seu redor.

5.3.2.2 Monitoramento da corrosão nas regiões afetadas pela FSW

A Figura 5.13 mostra a interface das duas ligas na ZM. Após 2 h de ensaio, a liga 2024 apresentava corrosão similar à região não afetada desta liga. Foi observado ataque aos IMs de fase S, conforme indicado pelos círculos na Figura 5.13 (a) e por setas na Figura 5.13 (b). Após 5 h de imersão (Figura 5.13 (c)) o ataque foi preferencialmente localizado na interface entre as duas ligas, indicando intenso efeito de acoplamento galvânico nesta região. Após 24 h (Figura 5.13 (d)) foi observada grande quantidade de produtos de corrosão sobre a superfície da amostra. O ataque na liga 7475 foi observado em alguns pontos isolados devido à menor quantidade de IMs nesta liga, conforme Figura 5.13 (b).

Devido a grande quantidade de produtos de corrosão presentes na superfície das amostras, após o término do ensaio (24 h), as mesmas foram imersas em ácido nítrico HNO_3 (30%), tratamento denominado “*desmutting*”, durante 10 segundos. De acordo com Ma et al., (2014), este procedimento permite remover os produtos de corrosão, facilitando a visualização da corrosão localizada.

A observação da superfície após a retirada do produto de corrosão (Figura 5.13 (e)) revelou vários pontos de ataque, principalmente na liga 2024 (indicado pelas setas). Isto é atribuído à grande concentração IMs nesta liga que atuam como cátodos durante o acoplamento galvânico com a liga 7475, resultando na intensa atividade catódica com geração de íons hidroxila, alcalinização localizada e ataque ao filme óxido.

Figura 5.13: Micrografias obtidas por MEV da ZM exposta à solução 10 mM de NaCl após (a) e (b) 2h; (c) 5h; (d) 24h e (e) remoção do produto de corrosão após 24h.

Ataque similar ao observado na ZM foi notado na interface ZTMA/ZM da liga 2024 após 2 h de ensaio (Figura 5.14 (a)). Entretanto, após 5 h de imersão (Figura 5.14(b)) além do ataque ao redor dos IMs, também foi observado ataque na matriz, com morfologia típica de ataque cristalográfico (Figura 5.14(c)). Esse tipo de ataque pode ser associado com a intensa deformação mecânica e com a temperatura atingida nessa região pelo processo de soldagem, causando a precipitação preferencial em certas direções e, conseqüentemente, aumentando a suscetibilidade dessas ao ataque corrosivo. Para tempos maiores de imersão não foi possível observar o desenvolvimento destas áreas devido à grande quantidade de produtos de corrosão na superfície.

Figura 5.14: Micrografias obtidas por MEV da interface ZM/ZTMA da liga 2024 após (a) 2 h, (b) e (c) 5 h de exposição à solução 10 mM de NaCl.

A Figura 5.15 (a-g) apresenta regiões da liga 7475 afetadas pela soldagem após diferentes tempos de exposição à solução 10 mM de NaCl.

Figura 5.15: Micrografias obtidas por MEV de regiões das ligas soldadas por FSW após exposição à solução 10 mM de NaCl. (a) Interface ZM/ZTMA da liga 7475 e (b) ZTMA/MB após 2 h; ataque corrosivo após (c) 2 h, (d) 5 h e (e) 9 h; (f) interface ZM/ZTMA da liga 7475.

Nesta liga, assim como nas regiões afetadas da liga 2024, também foi observado ataque corrosivo desde as duas primeiras horas de imersão. Como pode ser observado na Figura 5.15 ((a) e (b)), o ataque mais intenso ocorreu na interface ZM/ZTMA no lado da liga 7475, região na qual passa o

ombro da ferramenta durante o processo de soldagem. O ombro da ferramenta, juntamente com o pino de soldagem, é responsável pela geração de calor e pela mistura do material na linha de junta soldada (CAPELARI, 2006). A região em que foi notada a formação de bolhas coincide com a região do ombro da ferramenta, conforme observado na Figura 5.10 (a). Foi observada deposição de produtos de corrosão com o tempo de ensaio, principalmente sobre as regiões já corroídas (Figura 5.15 (c-f)). Após a remoção dos produtos notou-se corrosão intergranular intensa com ataques profundos, como ilustrado na Figura 5.15 (g).

Ao analisar a seção transversal da amostra soldada, Figura 5.16 e Figura 5.17, também foi observado corrosão intergranular logo nas primeiras duas horas de ensaio.

As regiões mais suscetíveis ao ataque intergranular através da seção da amostra foi a ZM na parte inferior, conhecida como a raiz da junta soldada. Este mesmo comportamento foi verificado por Proton et al. (2011) ao estudar a liga 2050 submetida ao processo FSW. Os autores observaram acoplamento galvânico entre o topo e a raiz da junta soldada, sendo esta última, a região mais atacada. O acoplamento galvânico foi identificado pela diferença de potencial apresentado entre essas duas regiões na ZM, A diferença de potencial ocorreu devido ao tamanho de grão entre as regiões. A relação do tamanho do grão com a taxa de corrosão em ligas de alumínio foi proposto em trabalho realizado por Zhao et al. (2007) com um modelo generalizado para o crescimento da corrosão intergranular em ligas de alumínio. Os autores mostraram que a taxa de corrosão intergranular estava altamente relacionada ao tamanho e forma do grão.

Além da ZM, também foi observado grande concentração de ataque intergranular na interface ZM/ZTMA, ambas no lado da liga 7475 (LR). Segundo Jariyaboon et al. (2006) e De Abreu (2016), o aquecimento durante a soldagem favorece a precipitação de partículas nanométricas, η ($MgZn_2$) nos contornos de grão desta região, deixando a área mais susceptível ao ataque intergranular. Tais partículas não podem ser observadas pelas técnicas microscópicas utilizadas neste trabalho.

Figura 5.16: Micrografias obtidas por MEV (a) da secção transversal da região da junta soldada e do desenvolvimento do ataque corrosivo após (b – e) 2 h; (f) 9 h; (g – j) 24 h de exposição à solução 10 mM de NaCl.

A Figura 5.17 (d) mostra ataque da matriz circundante ao precipitado que se encontra na região da ZM/ZTMA da liga 7475. Pelos resultados das análises por EDS foi possível verificar que o precipitado claro apontado por setas, cuja composição é Al-Cu-Mn-Fe, pertence à liga 2024. Isso pode ser explicado pelo fato que, no caso do material deste estudo, durante o processo de soldagem por fricção e mistura, a liga 2024 estava localizada no lado de avanço, local de partida do material, e a liga 7475, no lado de retrocesso, o destino desse material processado mecanicamente (MARCONATO, 2009).

Figura 5.17: Micrografias obtidas por MEV do ataque corrosivo na seção transversal da ZM e ZM/ZTMA da liga 7475 (a) e (b) após 2 h, (c) após 5 h e (d) após 7h de imersão.

O comportamento desses tipos de IMs na matriz da liga 2024 pode ser visto na Figura 5.11 (a), em que, mesmo após 2 h de imersão, estes permanecem estáveis. Em relação ao comportamento do lado da liga 7475 é possível observar que desde as duas primeiras horas de ensaio ocorre ataque corrosivo da matriz da liga próximo aos IMs, enquanto os IMs, aparentemente, se mostraram intactos, comportamento similar ao observado ao analisar o MB da liga 7475, Figura 5.12 (d).

5.4 Ensaios eletroquímicos em célula com área de exposição de 1 cm²

Os ensaios eletroquímicos com área de exposição ao meio correspondente a 01 cm² permitiu a exposição simultânea de regiões não afetadas pela solda (liga 2024 (MB) e liga 7475 (MB)) e a junta soldada. Estes ensaios foram realizados em triplicata. Neste trabalho serão mostrados resultados representativos de uma sequência de ensaio da triplicata. Os gráficos de impedância que mostram a evolução do comportamento eletroquímico com o tempo de imersão em cada região estudada são mostrados nos anexos, no final da dissertação.

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

A Figura 5.18 (a-d) apresenta o PCA das duas ligas (MB) e da junta soldada. A liga 2024 apresentou potenciais mais nobres em comparação aos da liga 7475. Oscilações de potencial com características similares foram observados para o MB da liga 2024 e para a junta soldada, entre 2 e 5 horas. A amplitude destas oscilações aumentou com o tempo, sendo particularmente elevada para a liga 2024 a partir de 20 h de ensaio. Este comportamento foi atribuído à grande ativação de micropilhas nas regiões aos IMs mais ativas na liga 2024 e ao ataque ao filme passivo nas regiões catódicas da micropilhas, o que aumentou com o tempo de ensaio. Entre 48 h e 72 h de ensaio, as oscilações de potencial observadas na liga 2024 são típicas de nucleação de pites. Vale salientar a tendência de diminuição do potencial com o tempo de ensaio para todas as regiões ensaiadas. A liga 7475 apresentou maior estabilidade de potencial entre as regiões ensaiadas o que foi atribuído à menor quantidade de precipitados nesta liga e, portanto, menor atividade eletroquímica na superfície.

Figura 5.18: Potencial de circuito aberto (PCA) para as ligas 2024 e 7475, separadamente, e para a região da solda, ambas imersas em solução 10 mM de NaCl durante (a) 0 e 2 h; (b) 2 e 5 h; (c) 20 e 24 h; (d) 48 e 72 h. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

Em relação aos resultados para a junta soldada, vale ressaltar que os potenciais mais baixos medidos nesta região em relação ao metal base (MB) das duas ligas indicam que o acoplamento galvânico na junta soldada ocorre entre regiões mais ativas do que o metal base das duas ligas. Estes resultados indicam que a região afetada pela solda da liga 7475 apresenta potenciais mais ativos que o MB desta. A grande frequência e amplitude de oscilação observada para a região com a junta soldada entre 20 h e 24 h de ensaio, indica efeito do acoplamento galvânico entre as duas ligas neste período. Todavia, entre 48 h e 72 h, o potencial nesta região apresentou razoável estabilidade mostrando redução na atividade eletroquímica na região onde ocorre o acoplamento galvânico, neste período.

5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de EIE da Figura 5.19 (a-d) comparam o comportamento das duas ligas, 2024 e 7475, separadamente, nas zonas não afetadas pela soldagem (MBs), e na região da junta soldada, após 2 h e 9 h de exposição à solução 10 mM de NaCl.

Figura 5.19: Diagramas de Nyquist e de Bode para (a) e (b) 2 horas, e (c) e (d) 9 horas, respectivamente, em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm^2 .

Pelo menos duas constantes de tempo foram indicadas nos diagramas de Nyquist e Bode para todas as regiões ensaiadas. entretanto, para a liga 7475 e a junta soldada, nos diagramas de ângulo de fase de Bode, um “ombro” é observado em altas frequências, o que sugere três constantes de tempo. A constante a altas frequências (AF) está relacionada ao filme óxido na

superfície da liga, enquanto a constante a médias frequências (MF) é associada a processos de transferência de carga e carregamento da dupla camada elétrica, enquanto a constante a baixas frequências (BF), a processos de corrosão nas regiões expostas da liga ao meio corrosivo. A presença de um filme passivo mais estável cobrindo grande parte da superfície da liga 7475 é responsável pelas maiores impedâncias associadas a esta liga em relação às demais regiões analisadas.

As menores impedâncias associadas à liga 2024, por sua vez, são explicadas pela maior atividade eletroquímica, em consequência da alta quantidade de IMs ativos nesta liga. Por outro lado, a presença de um “ombro” nas AF dos diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga 7475, e para a região da junta soldada, indica a presença de filme passivo mais homogêneo sobre grande parte de ambas as regiões, o que não é claramente observado no caso da liga 2024. Para tempos de 2 h e 9 h de ensaio, os comportamentos da liga 2024 e da junta soldada nas BF são similares, enquanto nas AF, os resultados da junta soldada são próximos aos da liga 7475. É observada também a diminuição da impedância com o tempo de ensaio para todas as áreas estudadas (MB das ligas 2024 e 7475 e junta soldada).

Os resultados da Figura 5.20 (a - d) indicam a crescente influência de processos de difusão no controle da corrosão com o tempo de ensaio, particularmente para a liga 2024 e a junta soldada, como pode ser observado nos gráficos de Bode (Figura 5.20 (b e d)) pelos valores de ângulo de fase tendendo a 45° na região de BF. A elevada atividade eletroquímica nessas regiões em consequência da presença de grande número de partículas catódicas ou tornadas catódicas em relação à matriz com o tempo de ensaio, tanto na liga 2024 como na junta soldada, explicam este comportamento. Segundo Bethencourt et al. (2009), a alta atividade eletroquímica, no caso das ligas Al-Cu, resulta em aumento localizado de pH e ataque alcalino do filme passivo com dissolução do mesmo nas regiões vizinhas da matriz.

A observação da superfície após o ensaio apoia esta hipótese (Figura 5.13). Um grande número de pontos de corrosão é observado na junta soldada, particularmente sobre a liga 2024, após exposição ao meio corrosivo. As regiões atacadas e indicadas pelas setas na junta soldada são similares às observadas para o MB da liga 2024, Figura 5.11. Tais processos têm sido

associados na literatura à ocorrência de corrosão localizada (SHIH e MANSFELD, 1989; CONDE e DAMBORENEA, 1997).

Figura 5.20: Diagramas de Nyquist (a) e (c) e de Bode (b) e (d) para as ligas 2024 e 7475 e junta soldada após (a) e (b) 15h e (c) e (d) 72h, em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

Similarmente aos resultados das medidas de potencial de circuito aberto, maior estabilidade foi observada para a liga 7475 no decorrer do ensaio. Conforme já discutido, isto se justifica pela superfície mais “limpa” dessa liga e, portanto, menos ativa eletroquimicamente que a liga 2024, permitindo a formação de um filme óxido relativamente contínuo e homogêneo sobre a liga 7475. A observação da superfície desta liga (Figura 5.1(b)) apoia essa hipótese. Na liga 2024 há formação de filme de óxido altamente

defeituoso (Figura 5.1 (a)), devido à elevada densidade de precipitados presentes, o que não se observa com a liga 7475. Entretanto, foi observado que os valores de EIE para a liga 7475 tiveram maiores quedas ao longo do ensaio (Figura 5.19 e Figura 5.20). Esta queda pode ser associada à corrosão intergranular; tipo de corrosão predominante observado neste material. Em trabalho com essas mesmas ligas unidas por FSW, de Abreu (2016) observou que em meio de sulfato os valores de EIE para a liga 7475 aumentava com o tempo de imersão.

De forma a comparar os resultados de impedância das ligas 2024 e 7475 e junta soldada ao longo de todo o período de ensaio, foram estimados os valores do módulo da impedância a frequência de 40 mHz e os resultados são apresentados em função do tempo de ensaio na Figura 5.21. Este gráfico mostra que nas BF, a liga 7475 apresenta menor atividade eletroquímica, pela superfície com menos IMs quando comparada com a junta soldada e com a liga 2024. Mesmo com menor atividade eletroquímica, observado pelos maiores valores de impedância, o ataque intergranular na liga interferiu nas respostas, deixando-as menos estáveis. Também foi observada uma queda nos valores de impedância para a liga 7475 a partir de 24 h, que pode ser atribuído à evolução do ataque intergranular.

Figura 5.21: Diagrama $|Z|_{40\text{mHz}}$ em função do tempo para a liga 2024, liga 7475 e junta soldada em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

A liga 2024 apresentou valores de impedâncias menores e mostrou-se mais estável ao longo de todo o ensaio. Já na região da junta soldada foi observado que nos primeiros tempos de ensaio o comportamento foi próximo da liga 2024. Pode-se dizer que ocorreu a ativação da liga 7475 pela liga 2024 nas primeiras 24 h. Todavia, para os períodos mais longos de ensaio (72 h) os valores de impedância foram próximos para todas as regiões analisadas.

5.4.3 Circuito elétrico equivalente (CEE)

Os mecanismos de corrosão decorrentes da interação metal-meio podem ser analisados através de componentes de um circuito elétrico equivalente (CEE) proposto para simular os resultados experimentais. A utilização do CEE permite avaliar de forma quantitativa os resultados de EIE pelo ajuste dos dados experimentais a modelos baseados em observações da superfície das amostras em função do tempo de ensaio (PALOMINO, 2007).

Na Figura 5.22 é apresentado o circuito proposto para simular os resultados experimentais do presente trabalho. Conforme já mencionado, a primeira constante de tempo a altas frequências (AF) é relacionada com o óxido passivo (R_{ox}/C_{ox}) na superfície das ligas e da junta soldada; a segunda, a médias frequências (MF) é associada com processos de transferência de carga e o carregamento da dupla camada elétrica (R_{ct}/CPE_{dl}) e a terceira, a baixas frequências (BF), a processos de corrosão na liga exposta ao meio corrosivo, nas regiões de defeito do filme óxido. A escolha do CEE em cascata foi feita a partir de modelos já propostos na literatura para a liga 2XXX e 7XXX (QUEIROZ, 2002; MORETO, 2012).

Figura 5.22: CEE utilizado para realizar os ajustes dos dados de EIE das ligas 2024 e 7475 e da junta soldada. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

A Figura 5.23 (a-f) compara as curvas obtidas experimentalmente com as curvas resultantes dos ajustes ao circuito elétrico proposto utilizando os dados experimentais para 24 h de imersão em solução 10 mM de NaCl. Os resultados mostraram boa concordância entre os dados experimentais e a curva teórica. Os valores obtidos de Chi-quadrado (χ^2) ficaram entre 10^{-3} e 10^{-4} .

Figura 5.23: Gráficos Nyquist e ângulo de fase com a comparação entre os resultados experimentais de EIE e os resultados de ajuste dos dados experimentais ao circuito elétrico equivalente da Figura 5.22 para (a) e (b) liga 2024; (c) e (d) liga 7475; (e) e (f) junta soldada, após 24 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição: 1 cm². (Curvas obtidas pelo software ZView).

A Figura 5.24 ((a) e (b)) apresenta os valores obtidos na região de AF para o par C_{ox}/R_{ox} , referente às propriedades do óxido passivo. Conforme esperado, o óxido de menor resistência foi formado sobre a liga 2024, devido à grande quantidade de IMs nessa liga. Por sua vez, valores intermediários de resistência foram estimados para a junta soldada. Em relação à liga 7475, é possível observar que apesar das maiores resistências do óxido, este parece sofrer ataque inicial (até cerca de 15 h), seguido de aumento da resistência ao longo do ensaio. O aumento da resistência pode ser devido ao acúmulo de produto de corrosão sobre a superfície da liga.

Figura 5.24: Evolução dos valores de (a) C_{ox} e (b) R_{ox} para a liga 2024, liga 7475 e junta soldada durante 72 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

O aumento do valor de capacitância pode resultar do ataque do meio corrosivo ao filme óxido com o tempo de ensaio, com diminuição de espessura do mesmo, conforme já indicado pelas medidas de potencial de circuito aberto. Segundo FERREIRA et al. (2011) o aumento do valor da capacitância com o tempo de imersão pode ser explicado pela formação de uma nova película de óxido sobre algumas áreas atacadas, aumentando a área superficial real ocupada pelo filme ou também pela crescente hidratação da camada de óxido fazendo com que o desempenho à corrosão diminuía.

Através dos valores obtidos do capacitor (C_{ox}) da primeira constante do CEE, Figura 5.24 (a), a espessura da camada de óxido (d_{eff}) foi estimada a partir da Eq. 5, em que ϵ corresponde à constante dielétrica do óxido de

alumínio (aproximadamente 10) e ε_0 à constante dielétrica do vácuo ($8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

$$d_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{C_{\text{ox}}} \quad (\text{Eq.5})$$

A Figura 5.25 apresenta o gráfico com os valores das espessuras das camadas de óxido estimados para as ligas 2024, 7475 e para a junta soldada durante 72 h de exposição à solução 10 mM de NaCl.

Figura 5.25: Gráfico da espessura das camadas de óxido (d_{eff}) sobre as ligas 2024, 7475 e junta soldada estimadas a partir dos valores de capacitância obtidos pelo ajuste do CEE (Figura 5.24 (a)) durante 72 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm^2 .

De acordo com Davis (1999), a espessura da camada de óxido naturalmente formada sobre a superfície do alumínio é da ordem de dezenas de nanômetros. Os valores obtidos foram da ordem de unidades de nanômetros a décimos de nanômetros. Deve ser considerado que no presente estudo se trata de uma liga e que o meio de cloreto tende a atacar o óxido superficial. Além disso, a espessura diminui com o tempo para as três condições, como observado na Figura 5.25, mostrando que de fato, o meio é agressivo ao óxido formado naturalmente desde as primeiras horas de imersão.

Maiores valores de espessura foram atribuídos à liga 7475 em comparação à liga 2024 devido à diferença de composição das duas ligas. A

junta soldada, por sua vez, mostrou espessuras intermediárias, sugerindo contribuição de ambas as ligas na formação do filme óxido formado.

Os gráficos da Figura 5.26 (a-c) mostram os resultados do ajuste do CEE aos dados experimentais referentes a segunda constante de tempo, observada na região de MF, representada pelo par CPE_{dl}/R_{ct} .

Figura 5.26: Evolução dos valores de (a) CPE_{dl} , (b) R_{ct} e (c) α_2 para a liga 2024, 7475 e junta soldada durante 72 h em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

Assim como para a primeira constante de tempo (Figura 5.24), os maiores valores de R_{ct} e menores de C_{dl} foram obtidos para a liga 7475, o que se explica pela menor atividade eletroquímica nesta liga. A junta soldada apresentou valores intermediários entre as duas ligas sendo esta região afetada pelo acoplamento galvânico entre as duas ligas. O elevado aumento em C_{dl} e a diminuição em R_{ct} até cerca de 36 h para a liga 2024 são explicados

pela crescente ativação eletroquímica de precipitados neste período. A estabilização observada para tempos a partir de 36h pode ser devido à dissolução de parte das partículas ativas e pela deposição de produtos de corrosão sobre parte destas partículas.

No caso da liga 7475, a R_{ct} apresentou oscilação entre as primeiras horas e 24 h de imersão, sendo esta seguida por tendência a diminuição até o final do ensaio, enquanto os valores de C_{dl} apresentaram pequeno aumento até 24 h, período em que se observou o aparecimento de corrosão intergranular na superfície. O ataque intergranular nesta liga foi associado a precipitados nanométricos, os quais não são observados pelas técnicas usadas neste trabalho. Todavia, estes precipitados foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão por De Abreu (2016), e identificadas como precipitados de fase η , ($MgZn_2$) ao estudar essas mesmas ligas (2024 e 7475) unidas por FSW.

Para a junta soldada, os valores de R_{ct} oscilaram durante todo o período de ensaio e, após 72 h de exposição ao meio, este valor mostrou-se ligeiramente superior as duas ligas. Este aumento do R_{ct} na junta soldada pode ser atribuído à diminuição do acoplamento galvânico pela precipitação de produtos de corrosão.

Foi observado aumento contínuo de C_{dl} para a região da junta soldada durante todo o ensaio em consequência do aumento de atividade eletroquímica localizada. Moreto (2012) relacionou o aumento no valor de C_{dl} para as ligas Al-Cu com o aumento da área de corrosão por pites e/ou acidificação no interior dos mesmos, indicando uma maior atividade no material. Os baixos valores de pH em regiões oclusas correspondentes à penetração da corrosão intergranular, segundo Diggle (1972), promovem a adsorção de íons elevando os valores da capacidade.

Os valores de α_2 relativos à segunda constante de tempo foram todos próximos a 0,9, Figura 5.26 (c), típicos de reações controladas por transferência de carga. Valores de α_2 bem próximos a 1 foram obtidos para a liga 7475, ou seja, próximos de um capacitor ideal, o que se deve à presença de uma superfície mais homogênea.

Na Figura 5.27 (a-c) a terceira constante de tempo (em BF) foi relacionada ao par CPE_{cor}/R_{cor} , ou seja, a processos de corrosão na superfície da liga exposta ao meio corrosivo, na vizinhança dos IMs.

Figura 5.27: Evolução (a) CPE_{cor} , (b) R_{ox} e (c) α_{cor} para as ligas 2024 e 7475 e a junta soldada durante 72h de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

É interessante notar que, de forma oposta às resistências associadas às demais constantes de tempo, no caso de R_{cor} a liga que mostrou maior tendência à queda em R_{cor} foi a liga 7475. Para esta liga, os menores valores comparativos à liga 2024 e junta soldada, foram obtidos a partir de 36 h de ensaio. Este resultado é relacionado à maior suscetibilidade ao ataque intergranular nessa liga com a penetração do ataque corrosivo pelo interior da amostra, a acidificação localizada e pelo intenso ataque localizado nas regiões confinadas. O aumento contínuo de CPE_{cor} para essa liga, apoia essa hipótese e observa-se também que o CPE_{cor} para a liga 7475 é menor quando

comparado com a liga 2024 e a junta soldada. Isto é em consequência da área restrita de ataque onde o processo ocorre.

O aumento de CPE_{cor} acompanhado pelo aumento de R_{cor} para a liga 2024 desde o início até 24 h de ensaio sugere aumento de ataque localizado com remoção das partículas mais ativas, sendo este seguido por diminuição até 48 h, provavelmente pela ativação de partículas menos ativas e, finalmente, o aumento entre 48 e 72 h, causado pela crescente precipitação de produtos de corrosão sobre áreas da superfície exposta, dificultando o acesso do meio corrosivo ao substrato metálico. Os valores de α_{cor} mais próximos a 0,5 para esta última liga indicam processos de corrosão controlados por difusão. Segundo Queiroz (2002) na liga 2024 a constante de tempo a BF está associada à corrosão da matriz, principalmente ao redor dos precipitados enriquecidos em Cu.

No caso da junta soldada foram observadas oscilações em R_{cor} até 24 h e durante este período esta foi a região associada com os maiores valores de CPE_{cor} . Este resultado é atribuído ao efeito do acoplamento galvânico entre as duas ligas aumentando a cinética dos processos de corrosão. Após esse período, os valores de R_{cor} e CPE_{cor} para a junta soldada se aproximaram dos da liga 2024, o que se atribui a fenômenos similares, deposição de produtos de corrosão, embora de natureza diversas, sobre as áreas ativas das duas ligas.

5.4.4 Curvas de polarização

A Figura 5.28 apresenta as curvas de polarização catódica para as ligas 2024 e 7475 e para a junta soldada após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Os pontos indicados pelas setas no gráfico representam a sobretensão de 100 mV em relação ao potencial de corrosão de cada liga ou junta soldada. Nesta sobretensão foram estimadas as taxas das reações catódicas para uma mesma sobretensão.

Na polarização catódica o fluxo de elétrons é direcionado para a superfície da amostra, inibindo reações de oxidação. Os íons hidroxila gerados pela reação de redução do oxigênio atacam o óxido em torno das partículas mais nobres. As curvas de polarização catódica para os MB e a junta soldada mostraram controle por difusão do oxigênio em uma grande faixa de potenciais.

Figura 5.28: Curva de polarização catódica com velocidade de varredura de 0,5 mV/s, após 2 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

Os valores de densidade de corrente catódica foram muito próximos para todas as regiões ensaiadas, estando dentro do erro esperado para essa medida, embora valores relativamente menores foram associados com a liga 7475, o que se explica pela menor quantidade de partículas catódicas em relação à matriz dessa liga.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de polarização anódica para os dois MB e para a junta soldada obtidas a partir do PCA após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl.

Figura 5.29: Curvas de polarização anódica obtidas com velocidade de varredura de 0,5 mV/s, após 2 h de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

As curvas indicam reações anódicas altamente despolarizadas para todas as três regiões ensaiadas. O grande aumento de corrente com a sobretensão sugere que o material encontra-se em potencial superior ao potencial de pite. Embora haja presença de filme passivo na superfície, o que é indicado pelos baixos valores de densidade de corrente no potencial de corrosão, o filme não apresenta resistência à quebra no meio de ensaio, o que apoia a hipótese que o potencial de quebra é inferior ao potencial de corrosão.

5.5 Ensaios eletroquímicos com a micro-célula (0,035 cm²)

5.5.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Nos ensaios eletroquímicos em que se utilizou uma microcélula cuja área exposta ao eletrólito correspondeu a 0,035 cm², foi possível ensaiar o topo da amostra soldada isolando as diferentes regiões afetadas pelo processo de soldagem e aquelas não afetadas pela soldagem. Os resultados de PCA em função do tempo para as várias zonas ensaiadas são mostrados na Figura 5.30. Nesta figura é possível observar que de fato, conforme sugerido anteriormente, os potenciais das zonas afetadas termomecanicamente das duas ligas são mais ativos que os dos seus respectivos MBs.

Figura 5.30: Variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo de exposição de várias zonas das ligas 2024 e 7475 soldadas pelo processo FSW. Solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

É possível notar que o potencial da ZM é intermediário ao das ZTMAs das duas ligas, o que se justifica pelo fato de estas serem as duas zonas em acoplamento galvânico. De Abreu (2016) investigou estas mesmas ligas em solução de 0,1 M de Na_2SO_4 com pequena contaminação de cloreto (1 mM) e os resultados mostraram que as regiões afetadas pela solda tiveram potenciais diferentes aos observado neste trabalho, além de serem intermediários ao das duas ligas. A diferença dos resultados pode ser atribuída à diferença nos eletrólitos usados naquele (sulfato) e neste trabalho (cloreto) e, portanto, à diferença de atividade eletroquímica entre os materiais nos dois meios.

Os íons sulfato são conhecidos como inibidores de corrosão de ligas de alumínio, contribuindo para a passivação destas, consequentemente, retardam a quebra do filme passivo (FERRARI, 2012). Uma vez que íons cloreto (solução adotada no presente estudo) são altamente agressivos às ligas de alumínio, estes favorecem a quebra localizada do filme passivo e a acidificação local dentro do pite, resultando em um processo autocatalítico de formação e crescimento de pites (BETHENCOURT et al., 2009).

Os valores de PCA da ZM tenderam a se aproximar aos da ZTMA da liga 7475 com o tempo de ensaio. Esta última atua como ânodo no acoplamento galvânico das ZTMAs das duas ligas.

5.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Ensaio de EIE com a célula cuja área de exposição ao eletrólito corresponde a 0,035 cm² foram realizados com medições desde 5h de exposição, quando o potencial apresentou-se estável, até 24 h. Os resultados destes ensaios mostraram grande dispersão dos dados na região de BF, sendo apenas considerados os resultados das altas e médias frequências, como indicado pelos diagramas de Nyquist nas Figura 5.31(a-d) para os MBs e Figura 5.32 (a-f) para as diferentes regiões afetadas pelo processo de soldagem.

Os diagramas de Nyquist mostram que nas primeiras horas de ensaio a liga 7475 apresentou as maiores impedâncias, tanto a zona não afetada (MB), como a afetada termomecanicamente (ZTMA). Ambas as zonas apresentaram degradação de suas propriedades entre 5h e 24h, mas esta foi

mais evidente para a ZTMA, confirmando que esta zona é mais ativa e, portanto, mais suscetível ao ataque corrosivo pelo meio.

Figura 5.31: Diagramas de Nyquist para os MBs para as ligas (a-b) 2024 e (c-d) 7475 a partir de 5 horas de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

Os resultados de EIE da ZTMA da liga 7475 após 24h de ensaio mostram arco indutivo a baixas frequências, típico de ataque localizado de corrosão nesta liga, como foi confirmado pela observação da superfície após ensaio. Segundo Mansfeld, a presença de arcos indutivos em ligas de alumínio é típica de intenso ataque localizado (MANSFELD e FERNANDES, 1993).

Figura 5.32: Diagramas de Nyquist para as regiões afetadas pela soldagem FSW (a-b) ZTMA 2024, (c-d) ZM e (e-f) ZTMA 7475 a partir de 5 horas de exposição a solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm^2 .

A Figura 5.33 mostra a evolução do $|Z|_{0,63 \text{ Hz}}$ em função do tempo para as regiões não afetadas pela solda das duas ligas. Menores impedâncias foram associadas à liga 2024 em comparação à liga 7475, durante todo o período de ensaio o que é explicado pela diferença entre a microestrutura das duas ligas e pela maior atividade da liga 2024.

Figura 5.33: Diagrama $|Z|_{0,63 \text{ Hz}}$ em função do tempo para as ligas 2024 e 7475 em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

A Figura 5.34 (a) e (b) mostra a superfície da liga 2024 após 24 h de ensaio. O ataque seletivo do Mg nos precipitados mais ativos (fase rica em Mg ou fase S), resulta no enriquecimento em cobre e, posteriormente, estes se tornam catódicos em relação à matriz, com a reação de redução de oxigênio ocorrendo sobre estas partículas seguido por alcalinização localizada do meio. O filme de óxido de alumínio é dissolvido no meio alcalino, causando intenso ataque catódico, como já explicado anteriormente.

Menor proporção de área atacada por corrosão foi observada na liga 7475 em relação à liga 2024. Após 24 h de ensaio, a superfície mostrava vários pontos de corrosão por pites e corrosão intergranular, como mostrado na Figura 5.35 (a-c). Mas, também, grande parte da superfície mostrava-se intacta após esse período de ensaio.

Figura 5.34: Micrografias ópticas para o (a) MB da liga 2024 e (b) ampliação de região com ataque indicando corrosão do tipo intergranular e por pite, após 24 horas em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

Figura 5.35: Micrografias ópticas do (a) MB da liga 7475 (b) área 1 ampliada mostrando pontos de ataque localizado e (c) ampliação do ataque corrosivo após 24 h em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

A Figura 5.36 compara os módulos de impedância em função do tempo da ZTMA das duas ligas e a ZM. Nota-se que durante grande período de ensaio a impedância da ZM foi muito próxima à da ZTMA da liga 2024, provavelmente pela maior atividade desta última levando a dominar o comportamento eletroquímico da ZM nos primeiros tempos de ensaio. As impedâncias relacionadas com a ZM foram inferiores às da ZTMA da liga 7475, devido à contribuição da liga 2024 na ZM. De fato, a ZM foi a região associada com as menores impedâncias entre as ensaiadas, no maior período de ensaio. Este resultado mostra a influência do acoplamento galvânico das duas ligas nos resultados eletroquímicos e isto foi comprovado pela observação da superfície após o ensaio de imersão.

Figura 5.36: Diagrama $|Z|_{0,63\text{Hz}}$ em função do tempo para ZM e para a ZTMA das ligas 2024 e 7475 em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

As oscilações de impedância observadas com o tempo de ensaio na ZM podem ser explicadas pela intensa atividade eletroquímica na região por ciclos alternados de deposição de produtos de corrosão na superfície, seguidos pela eventual dissolução destes no meio corrosivo. As Figura 5.37 ((a) e (b)) mostram a superfície da ZM após o ensaio, notando-se intenso ataque localizado entre os “dentes” das ligas 2024 e 7475, que representa a região de maior interface entre as duas ligas.

Mesmo com maiores quantidades de pontos de ataques corrosivos observados nas partes referentes à liga 2024, a liga 7475 apresentou ataques maiores e profundos (Figura 5.37(b)) que pode ter sido ocasionado e acelerado pelo acoplamento galvânico com a liga 2024.

Figura 5.37: Micrografias ópticas da (a) ZM e (b) ampliação da região com ataque corrosivo mostrando o final de um dos “dentes” da ZM com intenso ataque na liga 7475 após 24 horas de exposição à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

5.5.3 Polarização das regiões afetadas pela soldagem FSW

A Figura 5.38 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para as regiões afetadas pelo processo de soldagem para 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Os pontos indicados pelas setas no gráfico representam uma sobretensão de 50 mV a partir do potencial de corrosão de cada liga, do mesmo modo realizado para os MB, a fim de comparar a taxa de reação para uma mesma sobretensão.

A influência do acoplamento galvânico das duas ligas pode ser observada nas curvas de polarização. O acoplamento entre as duas ZTMAs, observado pelo potencial da ZM intermediário entre elas, mostram os efeitos ocasionados pelo processo de soldagem. No trabalho realizado por De Abreu (2016), essas modificações também foram identificadas com o mesmo material submetido às mesmas condições de soldagem, em meio de sulfato com pequena contaminação de cloreto. O autor observou que ao acoplar as duas ligas houve aumento de corrente na zona de acoplamento galvânico.

Figura 5.38: Curvas de polarização anódica e catódica para a ZTMA das ligas 2024 e 7475 e para a ZM após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

No ramo anódico, nota-se que as reações de oxidação na ZTMA da liga 7475 são mais despolarizadas quando comparadas com a ZTMA da liga 2024, o que era esperado a partir dos resultados de EIE. Na Tabela 5.3 é possível comparar os valores de densidades de corrente anódicas e catódicas obtidas pelo gráfico da Figura 5.38. Ao comparar a ZTMA das duas ligas, observa-se maior atividade na liga 7475 em comparação à liga 2024 o que se explica pela presença de precipitados de fase η nos contornos de grão, ocasionando corrosão intergranular no material.

Tabela 5.3: Valores de i_a e i_c para regiões afetadas pela solda por FSW obtidos a partir de 2 h de PCA.

	i_a^*	i_c
ZTMA 2024	$2,2 \times 10^{-6}$	$-1,2 \times 10^{-5}$
ZM	$5,1 \times 10^{-5}$	$-6,0 \times 10^{-5}$
ZTMA 7475	$1,8 \times 10^{-5}$	$-8,1 \times 10^{-6}$

* sobretensão de 50 mV em relação ao potencial de corrosão de cada região.

A Figura 5.39 ((a) e (b)) mostra a superfície das duas ZTMAs após os ensaios de polarização anódica. O ataque foi mais intenso e mais localizado na ZTMA da liga 7475 em comparação à da liga 2024. Comportamento similar foi observado ao analisar os MBs das duas ligas (Figura 5.11 e Figura 5.12).

Figura 5.39: Micrografias ópticas após polarização anódica da superfície (a) da ZTMA da liga 2024 e (b) da ZTMA da liga 7475 após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

Em relação à polarização catódica sabe-se que a intensidade dos processos está diretamente relacionada com a quantidade de IMs mais nobres que a matriz que aumentam a atividade catódica, conforme explicado anteriormente para os MBs das duas ligas. A maior densidade de corrente catódica para a ZTMA da liga 2024 é justificada pela grande quantidade de IMs enriquecidas em cobre, observadas na superfície da ZTMA da liga 2024 (Figura 5.40 (a) e (b)), quando comparada com a ZTMA da liga 7475 (Figura 5.40 (c) e (d)). O intenso ataque localizado na liga 7475 observado na Figura 5.40 (d) para amostra polarizada catodicamente, e que aparece como ataque intergranular, que pode ter sido ocasionada pela dissolução catódica dos precipitados de fase η (MgZn_2) que é apoiado pela literatura em que foi mostrada a dissolução catódica de Zn e Mg em ligas da série 7XXX (OGLE, 2011).

Figura 5.40: Micrografias ópticas após polarização catódica da superfície (a) e (b) ZTMA da liga 2024, (c) e (d) ZTMA da liga 7475 após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

Conforme já mencionado, a ZM correspondeu à região de maior atividade eletroquímica, tanto anódica quanto catódica. A Figura 5.41 ((a) e (b)) mostra que a polarização anódica na ZM, no lado da liga 2024, resultou em ataques localizados na forma de pite ao longo de todo o dente da solda. Os ataques na ZM no lado da liga 7475 foram mais intensos e ocorreram próximos à interface dos dois materiais, dando suporte aos resultados do módulo de impedância apresentados na Figura 5.36.

Os maiores valores de densidade de corrente obtidos para a ZM são explicados pela maior atividade eletroquímica associada com a estrutura da liga 2024 e com o efeito do acoplamento galvânico das duas ZTMAs, aumentando a atividade nesta região. A Figura 5.42 ((a) e (b)) mostra a superfície da ZM após polarização catódica, indicando ataque nos IMs presentes na região da liga 2024, observados pelas partes mais escuras em relação à liga 7475.

Figura 5.41: Micrografias ópticas após polarização anódica da superfície (a) da ZM e (b) ampliação dos ataques corrosivos entre os dentes da solda após 2 horas de imersão em solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

Figura 5.42: Micrografias ópticas após polarização catódica da superfície (a) da ZM e (b) ampliação do ataque corrosivo entre os dentes da solda após 2 horas de imersão em solução 10 mM NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 0,035 cm².

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostraram o efeito da soldagem por fricção e mistura (FSW) na microestrutura e na atividade eletroquímica das ligas de alumínio dissimilares, 2024 e 7475. O ataque metalográfico revelou que a zona misturada (ZM) apresenta grãos pequenos e equiaxiais; a zona termomecanicamente afetada (ZTMA) mostra grãos maiores e alongados no sentido da rotação do pino de soldagem. Não foi possível observar diferenças entre a microestrutura das zonas termicamente afetada (ZTA) e as dos metais base (MBs).

O teste de visualização em gel mostrou que durante acoplamento galvânico das ligas 2024 e 7475, a primeira atua como cátodo, enquanto a segunda como ânodo. A observação da superfície das ligas soldadas por FSW em função do tempo de exposição ao meio corrosivo permitiu identificar o desenvolvimento do ataque corrosivo desde as duas primeiras horas de observação. Este ataque foi predominantemente na ZTMA da liga 7475, o qual foi revelado na forma de corrosão intergranular. Ao analisar em secção transversal, além da corrosão intergranular também foi observado ataque corrosivo na raiz da junta soldada (parte inferior da ZM) no lado da liga 7475. No lado da liga 2024, o ataque na interface desta liga com a liga 7475, evidenciou o efeito do acoplamento galvânico.

Os ensaios eletroquímicos mostraram a influência do processo de soldagem na resistência à corrosão das ligas. Os potenciais apresentados pela junta soldada foram menos nobres quando comparados com os das ligas 2024 e 7475, separadamente. Os ensaios de polarização indicaram elevada atividade eletroquímica na junta soldada observando-se maiores densidades de corrente e menores potenciais de corrosão. Os resultados de EIE obtidos de área de exposição ao meio que abrangeu a ZM, a ZTMA e parte dos MBs, indicaram que inicialmente o processo de corrosão foi controlado pela liga 7475, e no decorrer do ensaio, a corrosão passou a ser controlada pela liga 2024.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos com uma célula que permitiu expor as várias zonas separadamente indicaram acoplamento galvânico entre a ZTMA da liga 2024 e a ZTMA da liga 7475. A ZM apresentou comportamento intermediário às ZTMAs, sendo a corrosão intergranular predominante, principalmente nas regiões de interfaces das duas ligas em consequência do acoplamento galvânico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento do material em outros meios com diferentes concentrações de cloreto.
- Propor ajuste de circuito elétrico equivalente para as diferentes regiões afetadas pelo processo de soldagem.
- Investigar o comportamento frente à corrosão das mesmas ligas submetidas a diferentes parâmetros de soldagem.
- Aplicar tratamentos superficiais para proteção contra a corrosão nas ligas unidas pelo processo FSW e investigar o comportamento frente à corrosão após estes tratamentos.

APÊNDICE

APÊNDICE A: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da liga 2024 à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

APÊNDICE B: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da liga 7475 à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

APÊNDICE C: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) em função do tempo de exposição da junta soldada à solução 10 mM de NaCl. Área de exposição ao eletrólito: 1 cm².

APÊNDICE D: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da liga 2024 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm².

APÊNDICE E: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da liga 7475 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm².

APÊNDICE F: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZTMA 2024 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm².

APÊNDICE G: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZTMA 7475 à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm².

APÊNDICE H: Evolução dos Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE) função do tempo de exposição da ZM à solução 10 mM. Área de exposição ao eletrólito 0,035 cm².

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREATTA. F., TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. 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.

ALVES, E. P. **Junções de materiais dissimilares utilizando o processo de soldagem por fricção rotativa**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. (10th ed.)Ohio: ASM International, V. 2, p. 1328 1990.

AMERICAN WELDING SOCIETY, 2017. AWS. Disponível em: <<http://www.aws.org>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

ASKELAND, D. R. *The Science and Engineering of Materials*, Cheltenham, UK, Nelson Thornes: Ltd. 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Alumínio e suas ligas – Classificação da composição química*. Rio de Janeiro: ABNT, 2000 (NBR 6834)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Alumínio e suas ligas – Classificação das têmperas*. Rio de Janeiro: ABNT, 2000 (NBR 6835).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **ABAL**. 2016. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 06 jun. 2016.

BETHENCOURT M.; BOTANA F.J.; CANO M.J.; MARCOS M.; SÁNCHEZ-AMAYA J.M.; GONZÁLEZ-ROVIRA L. Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl. Part I: Corrosion mechanisms. *Corrosion Science*, v. 51, n. 3, p.518-524, 2009.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, p. B140-B151, 2005.

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

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.

BOAG, A.; Hughes A.E.; Muster T.H.; McCulloch D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p.17-26, 2011.

BOUSQUET, A.; POULON-QUINTIN, A.; PUIGGALLI, M.; DEVOS, O.; TOUZET, M. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensivity of an 2024-T3 friction stir welded joint, **Corrosion Science**, n. 53, p. 3026-3034, 2011.

BUCHHEIT, R. G. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 3994-3996, 1995.

BUCHHEIT, R. G.; GRANT, R. P.; HLAVA, P. F.; MCKENZIE, B.; ZENDER, G. L; Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminium Alloy 2024-T3, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2621, 1997.

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

BUSQUIM, T. P. **Avaliação da resistência à corrosão da liga 2024-T351 soldada por FSW - Friction Stir Welding**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

CALLISTER JR., W. D., **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ÇAM, G.; MISTIKOGLU, S. Recent Developments in Friction Stir Welding of Al-alloys. **Journal of Materials Engineering & Performance**, v. 23, n. 6, p.1936-1953, 2014.

CAMPESTRINI, P. **Microstructure-related quality of conversion coating on aluminium alloys**. Tese (Doutorado) - TUDelft, Holanda, 2002.

CAMPESTRINI, P.; TERRY, H.; HOVESTAD, A.; de WIT J. H. W. Formation of a ceriumbased conversion coating on 2024: relationship with the microstructure, **Surface and Coatings Technology**, v. 176, n. 3, p. 365-381, 2004.

CAPELARI, T. V. **Avaliação da geometria da ferramenta e parâmetros do processo FSW na soldagem da liga de alumínio AA5052**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CAVALIERE, P.; CAMPANILE, G.; PANELLA, SQUILLACE F. A. Effect of welding parameters on mechanical and microstructural properties of AA6056 joints produced by Friction Stir Welding. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 180, p. 263–270, 2006.

CHEN, G.S.; GAO, M.; WEI, R.P. Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion*, v.52, n.1, p.8-15, 1996.

CODARO, E. N. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de São Paulo. Guaratinguetá, 2006

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

COUTINHO, T. A. **Metalografia de Não-Ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1980.

DAVIS, J. R. Aluminium and aluminium alloys. Materials Park, Ohio: ASM International, 1993.

DAVIS, J.R. Corrosion of aluminium and aluminum alloys. 1nd. Ohio: American Society for Metals, 1999.

DAVOODI, A.; ESFAHANI, Z.; SARVGHAD, M. Microstructure and corrosion characterization of the interfacial region in dissimilar friction stir welded AA5083 to AA7023. *Corrosion Science*, v. 107, p.133-144, 2016.

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

DEJUN, K.; JINCHUN, W. Salt spray corrosion and electrochemical corrosion properties of anodic oxide film on 7475 aluminum alloy. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 632, p.286-290, 2015.

DIGGLE, J. **Oxides and oxide films**. New York: Marcel Dekker, v.1, 1972

DITTRICH, D.; STANDFUSS, J.; LIEBSCHER, J.; BRENNER, B.; BEYER, E. Laser Beam Welding of Hard to Weld Al Alloys for a Regional Aircraft Fuselage Design – First Results. *Physics Procedia*, n. 12, p 113-122, 2011.

DURSUN, T.; SOUTIS, C; Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials and Design**, v. 56, p 962-871, 2014.

DWIGHT, J.; Aluminium Design and Construction. New York: Routledge, 1999.

ELATHARASAN, G.; KUMAR, V. S. S. Corrosion Analysis of Friction Stir-welded AA 7075 Aluminium Alloy. **Sv-jme**, v. 60, n. 1, p.29-34, 2014.

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

FERREIRA S.C.; ROCHA L.A.; ARIZA E.; SEQUEIRA P.D.; WATANABE Y.; FERNANDES J.C.S. Corrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction. **Corrosion Science**, v. 53, n. 6, p.2058-2065, 2011.

FIORAVANTI, A. S. **Soldagem por FSW de ligas de alumínio alclad AA2024-T3 e AA7075-T6**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FRANKEL, G. S.. Pitting Corrosion of Metals. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p.2186-2198, 1998.

GALBOMI, O. C. **Estudo do efeito do ambiente no comportamento em fadiga de novas ligas de Al de grau aeronáutico**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GUPTA, R. K.; DAS, H.; PAL, T. K. Influence of Processing Parameters on Induced Energy, Mechanical and Corrosion Properties of FSW Butt Joint of 7475 AA. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, v. 21, n. 8, p.1645-1654, 2011.

HATCH, J. E. Aluminium: Properties and Physical Metallurgy, **American Society for Materials**, 1983.

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

INFOSOLDA. 2013. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br>>. Acesso em: 09 fev. 2017.

JARIYABOON, M.; DAVENPORT A. J.; AMBAT, R.; CONNOLLY, B. J.; WILLIAMS, S. W.; PRICE D. A. Corrosion of a dissimilar friction stir weld joining aluminium alloys AA2024 and AA7010. ***Corrosion Engineering, Science And Technology***, v. 41, n. 2, p.135-142, 2007.

JARIYABOON, M.; BOUSQUET, E.; POULON-QUINTIN, A.; PUIGGALI, M.; DEVOS, O.; TOUZET, M. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint, ***Corrosion Science***, v. 53, p. 3026-3034, 2011.

JIN, H.; SAIMOTO, S.; BALL, M.; THREADGILL, P. L. Characterisation of microstructure and texture in friction stir weldind joints of 5754 and 5182 aluminum alloys sheets. ***Materials Science and Technology***, v. 17, p. 1605-1614, 2001.

JUNIOR, A.R. **Estrutura integral por Soldagem por Atrito “Friction Stir Welding – FSW – Requisitos básicos para o projeto estrutural**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

LEE, W.B.; YEIN, Y. M.; JUNG, S. B. The joint properties os dissimilar formed Al alloys by friction stir welding according to the fixed location of materials. ***Scripta Materialia***, v. 49, p. 423-428, 2003.

LI, J. F.; ZHENG, Z. Q.; LI, S. C.; CHEN, W. J.; REN, W. D.; ZHAO, X. S. Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys. ***Corrosion Science***, v. 49, p. 2436-2449, 2007.

LIU, J.; KULAK, M. A New Paradigm in the Design of Aluminum Alloys for Aerospace Applications. ***Materials Science Forum***, Suíça, v. 331, p.127-142, 2000.

LÓPES, E. A. T. **Soldagem por atrito com pino não consumível de chapas finas do aço 1020 e da liga de alumínio 6063-T5**. 2012. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LUO, C.; ZHOU, X.; THOMPSON, G.E.; HUGHES, A. E. Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy. ***Corrosion Science***, v. 61, p.35-44, 2012.

MA Y.; ZHOU, X.; HUANG, W.; LIAO, Y.; CHEN X.; ZHANG, X.; THOMPSON, G. E. Crystallographic defects induced localised corrosion in AA2099-T8 aluminium alloy, ***Corrosion Science***, v. 0, p. 1-6, 2014.

MA, Y.; ZHOU, X.; HUANG, W.; THOMPSON, G. E.; ZHANG, X.; LUO, C.; SUN, Z. Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum–lithium alloy: The role of intermetallic particles. *Materials Chemistry And Physics*, v. 161, p.201-210, 2015.

MANSFELD, F.; FERNANDES, J.C.S. Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. *Corrosion Science*, v. 34, n. 12, p. 2105-2108, 1993

MARCONATO, E. A. **Influência de defeitos nas propriedades mecânicas de juntas soldadas por FSW da liga AA6013-T6**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MATHERS, G., *The welding of aluminum and its alloys*. CRV Press LLC, New York, 2002.

MENDEZ, P. F.; EDGAR, A. Welding T. W. Processes for aeronautics. *Advanced Materials & Processes, Cambridge*, v. 2, n. 1, p.39-43, 2001.

MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. *Materials Science and Engineering*, v. 50, p. 1-78, 2005.

MUBIAYI, P. M.; AKINLABI, E. T. Friction Stir Welding of Dissimilar Materials between Aluminium Alloys and Copper - An Overview. *Proceedings Of The World Congress On Engineering*, v. 3, n. 1, p.1-7, 2013.

MORETO, J. A. **Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al-Li de alta resistência para aplicação aeronáutica**. 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

MURR, L. E.; SHARMA, G.; CONTREAS, F.; GUERRA, M.; KAZI, S. H.; SIDDIQUE, M.; FLORES, R. D.; SHINDO, D. J.; SOTO, K. F.; TRILLO, E.A.; SCHIMIDT, C; McCLURE, J. C. Joining dissimilar aluminum alloys and others metals and alloys by friction stir welding. *TMS – The Minerals, Metals & materials society, Proceedings...*, p. 197-211, 2001.

NANDAN, R.; DEBROY, T.; BHADESHIA, H. K. D. H. Recent advances in Friction Stir Welding – process, weldment structure and properties. *Progress in materials Science*, v. 53, p. 980-1023, Estados Unidos, 2008.

OBISPO, H. M.; MURR, L. E.; ARROWOOD, R. M.; TRILLO, E. A. Copper deposition during the corrosion of aluminium alloy 2024 in sodium chloride solutions, *Journal of Material Science*, v. 35, n. 14, p. 3479-3495, 2000.

OGLE, K.; SERDECHNOVA, M.; MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P. The cathodic dissolution of Al, Al₂Cu, and Al alloys. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p.1711-1718, 2011.

OLIVIECKI, N. J.; BESKOW, A. B. Análise dos parâmetros do processo de solda por fricção em uma liga de alumínio. **Perspectiva**, Erechim, v. 37, n. 138, p.15-29, 2013.

PALOMINO, L. E. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

POTOMATI, F. **Avaliação da qualidade final e juntas dissimilares de ligas de alumínio 2024-6056 e 7075-6056 soldadas por FSW – Friction Stir Welding**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

POURBAIX, M. **Atlas des équilibres électrochimiques**. Gauthiers-Villas et Cie ed., Paris, France, 1963.

PROTON, V.; ALEXIS, J.; ANDRIEU, E.; BLANC, C.; DELFOSSE, J.; LACROIX, L.; ODEMER G. Influence of Post-Welding Heat Treatment on the Corrosion Behavior of a 2050-T3 Aluminum-Copper-Lithium Alloy Friction Stir Welding Joint. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n° 5, p. C139 - C147, 2011.

PROTON, V. ALEXIS, J.; ANDRIEU, E.; DELFOSSE, J.; LAFONT, M.; BLANC, C. Characterisation and understanding of the corrosion behaviour of the nugget in a 2050 aluminium alloy Friction Stir Welding joint. **Corrosion Science**, v. 73, p.130-142, 2013.

QUEIROZ, F. M. **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas**. 2008. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

QUEIROZ, F.M.; COSTA, I.; MELO H. M. *Investigation of the Corrosion Behaviour of AA2024-T3 in Low Concentrated Chloride Media*. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2646-2657, 2008.

RAJAKUMAR, S.; BALASUBRAMANIAN, V.. Establishing relationships between mechanical properties of aluminium alloys and optimised friction stir welding process parameters. **Materials & Design**, v. 40, p.17-35, 2012.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e Seu Controle**. 1. ed. São Paulo: Hemu, 1997.

RAO, K. P.; RAM, G.J.; STUCKER, B. Effect of friction stir processing on corrosion resistance of aluminum–copper alloy gas tungsten arc welds. **Materials & Design**, v. 31, n. 3, p.1576-1580, mar. 2010.

REIS, F. M. **Investigação do Tratamento com Moléculas Auto-Organizáveis para Substituição da Cromatização da Liga AA5052H32 no Preparo da Superfície Prévio a Pintura**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ROLDO, L. **Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas da liga de alumínio AA6056 T4 e T6 soldada pelo processo de fricção e mistura mecânica**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G. S. Characterization of 2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2285-2295, 1998.

SHAO, M.; FU, Y.; HU, R.; LIN, C. A Study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, **Material Science and Engineering**, A. 344, p. 323-327, 2003.

SHEN, C.; ZHANG, J.; GE, J.; Microstructures and electrochemical behaviors of the friction stir welding dissimilar weld. **Journal Of Environmental Sciences**. p. 32-35, 2011

SHIH, H.; MANSFELD, F. A fitting procedure for impedance spectra obtained for case of localized corrosion. **Corrosion**, v. 45, n. 8, p. 610-614, 1989.

SIDANE, D.; BOUSQUET, E.; DEVOS O.; PUIGGALI M.; TOUZET M.; VIVIER V.; POULON-QUINTIN, A. Local electrochemical study of friction stir welded aluminum alloy assembly. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, França, v. 737, p.206-211, 2014.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. **Corrosion Science**, v. 90, p.5-22, 2015.

THREADGILL, P. L.. Terminology in friction stir welding. **Science And Technology Of Welding And Joining**, v. 12, n. 4, p.357-360. 2007.

THREADGRILL, P. L.; LEONARD, A. J.; SCERCLIFF, H. R.; WITHERS, P. J. Friction stir welding of aluminium alloys. **International Materials Reviews**, v. 54, p. 49-93, 2009.

The Aluminum Association. 2017. Disponível em: <<http://www.aluminum.org/>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

WADESON, D.A.; ZHOU H.; THOMPSON G. E.; SKELDON P.; OOSTERKAMP L. D.; SCAMANS G. Corrosion behaviour of friction stir welded AA7108 T79 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 48, n. 4, p. 887-897, 2006.

WARNER, T.J.; SCHMIDT, M.P.; SOMMER, F.; BELLOT D. Characterization of corrosion initiation on 2024 aluminium alloy by atomic force microscopy, **Z Metallkd**, v. 86, p. 494–501, 1995.

XU, W.; LIU, J.; ZHU, H. Pitting corrosion of friction stir welded aluminum alloy thick plate in alkaline chloride solution. **Electrochimica Acta**, China, v. 55, p.2918-2923, 13 jan. 2010.

ZHAO, S.; WOLFE, D. A.; HUANG, T.; FRANKEL, G. S. Generalized model for IGC growth in aluminum alloys. **Journal Of Statistical Planning And Inference**, v. 137, n. 7, p.2405-2412, 2007.

ZHOU, X.; LUO, C.; HASHIMOTO, T.; HUGHES, A.E.; THOMPSON, G.E., Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography **Corrosion Science**, v. 58, p. 299-306, 2012.