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

**Investigação da resistência à corrosão e caracterização microestrutural
da liga de alumínio 2098-T351 soldada por fricção e mistura (FSW)**

MARIANA XAVIER MILAGRE

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

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

**São Paulo
2019**

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

**Investigação da resistência à corrosão e caracterização microestrutural
da liga de alumínio 2098-T351 soldada por fricção e mistura (FSW)**

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

MARIANA XAVIER MILAGRE

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

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

São Paulo

2019

Fonte de Financiamento: FAPESP Processo n. 2013/13235-6
CAPES PROEX n. 88882.333479/2019-01
CAPES COFECUB n. 806-14 e 99999.000332/2016-00

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

Como citar:

XAVIER MILAGRE, M. ***Investigação da resistência à corrosão e caracterização microestrutural da liga de alumínio 2098-T351 soldada por fricção e mistura (FSW).*** 2019. 234 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Xavier Milagre, Mariana
Investigação da resistência à corrosão e caracterização
microestrutural da liga de alumínio 2098-T351 soldada por
fricção e mistura (FSW) / Mariana Xavier Milagre; orientadora
Isolda Costa. -- São Paulo, 2019.
234 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Corrosão. 2. Alumínio. 3. Soldagem. I. Costa, Isolda,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, por guiar-me em minhas escolhas e pelas pessoas que tem colocado em meu caminho.

À minha família Cláudia, Ana Carolina, João Vitor, Izabel Cristina, Leonice pelo apoio e incentivo.

À Dr^a. Isolda Costa pela confiança, apoio e orientação.

Aos amigos Caruline de Souza Carvalho Machado, João Victor de Sousa Araújo, Dr. Uyime Donatus, Dr^a Rejane Maria Pereira da Silva, Dr. Caio Palumbo de Abreu, Marcelo Oliveira, Rafael Klump, Andreas Gavrielides, Laura Villareal e Giorgos Gakis pelo apoio, auxílio na realização dos experimentos, conselhos e companhia no dia-a-dia do laboratório.

Ao Dr. Hercílio Gomes de Melo do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP) pelos conselhos e auxílio nas etapas experimentais.

Dr. Antonello Astarita da Universidade de Nápoles "Federico II" do Departamento de Química, Materiais e Engenharia de Produção Industrial por fornecer a liga 2098-T351 utilizada neste estudo.

A Dr^a. Maysa Terada, Rafael Giorgão e Victor Ferrinho do Laboratório Nacional de Nanotecnologia por fornecer as chapas soldadas bem como os dados de simulação térmica.

A Dr^a. Fernanda Martins Queiroz pelo auxílio, principalmente, no início deste trabalho.

Ao Dr. Naga Vishnu Mogili do Laboratório Nacional de Nanotecnologia pelo suporte nas imagens de TEM.

Ao Raphael de Oliveira Ferreira e a Dr^a. Izabel Fernanda Machado do Departamento de Mecatrônica e Sistemas Mecânicos da USP pelo apoio nas imagens de SEM.

Ao Dr. Renato Altobelli Antunes da Universidade Federal do ABC (UFABC) pelo apoio nas medidas de XPS.

Ao Laboratório Multiusuários da UFABC pelo suporte nas medidas de SECM e LEIS.

Aos alunos de mestrado e doutorado Barbara Victória Gonçalves de Viveiros, Larissa Berbel e Maicon Cavalieri de Alencar do IPEN pelo auxílio nas medidas de SVET.

Aos demais alunos do Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores, Aline Fátima Bugarin e Victor Ayusso.

A Dr^a. Rocio Bendezu e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP pelo apoio nas medidas de microdureza.

Aos funcionários do IPEN Dr. Duclerc Fernandes Parra, Eleosmar Gaspari, Olandir V. Correa e Nildemar A. M. Ferreira, Glauçon F. Machado, Marcus Paulo Raele, Marcos Antônio Scapin e Dr. Eduardo Landulfo pelo apoio nas medidas de DSC, imagens de TEM e SEM-FEG e perfilometria ótica 3D.

A Dr^a. Nadine Pébère, Dr^a. Emilie Lebon do *Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux* (CIRIMAT) localizado no *Institut National Polytechnique de Toulouse* (INPT) e Sophie Regnier do Institut catholique d'arts et métiers (ICAM). Além dos alunos Samuel Leleu e Jordan Baux pelo apoio em meu período “sandwich” na França.

Aos demais amigos que de alguma forma me ajudaram neste período, Dr. Jesualdo Luiz Rossi, Helena, Alexandre, D. Dilza, Vânia, Lúcia, Luciane, Lenir, D. Alaíde, D. Marlene, Tadeu e Rosália.

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

À CAPES-COFECUB (processos 806-14 e 99999.000332/2016-00) pela bolsa “sandwich” e apoio financeiro.

E ao Programa de excelência acadêmica – PROEX (processo 88882.333479/2019-01) pela bolsa de doutorado concedida no país.

*“Quanto mais eu estudo a natureza, mais
me maravilho com a obra do Criador.”*

Louis Pasteur

RESUMO

MILAGRE, Mariana. X. Investigação da resistência à corrosão e caracterização microestrutural da liga de alumínio 2098-T351 soldada por fricção e mistura (FSW). 2019. 234 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho os efeitos da soldagem por fricção e mistura na resistência à corrosão da liga 2098-T351 foram avaliados e correlacionados com sua microestrutura. Neste sentido, técnicas eletroquímicas convencionais e locais (EIS, curvas de polarização, SVET, SECM e LEIS) em conjunto com técnicas de caracterização microestrutural (XPS, SEM, TEM, DSC, microdureza, perfilometria ótica) foram utilizadas. Devido a pouca informação encontrada na literatura sobre este material, uma caracterização prévia da liga na condição como recebida pelo fabricante foi realizada. Com isso, observou-se a existência da influência da preparação da amostra na resistência à corrosão da liga. Amostras na condição como recebida apresentaram maior resistência à corrosão do que as amostras polidas. Em seguida, a liga 2098-T351 foi caracterizada e sua resistência à corrosão comparada com a da liga convencional 2024-T3, amplamente usada na indústria aeroespacial. Os resultados mostraram diferentes mecanismos de propagação da corrosão para as duas ligas. Em termos de resistência à corrosão, a liga 2098-T351 apresentou potencial para substituir a liga 2024-T3 em termos de resistência a penetração do ataque localizado. Por fim, a reatividade das diferentes zonas de soldagem foi correlacionada com as respectivas características microestruturais. Os resultados mostraram que a região da junta soldada, que compreende a região da zona misturada e zona termomecânicamente afetada, foi mais resistente à corrosão do que a zona termicamente afetada e o metal base. A alta densidade da fase T1 (Al_2CuLi) nestas últimas regiões, comparadas à junta soldada foi considerada responsável por esse comportamento.

Palavras-chave: soldagem por fricção e mistura (FSW), ligas de alumínio, corrosão localizada, caracterização microestrutural.

ABSTRACT

MILAGRE, Mariana. X. Investigation of the corrosion resistance and microstructural characterization of 2098-T351 aluminum alloy welded by friction stir welding (FSW). 2019. 234 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

In this work, the effects of friction stir welding on the corrosion resistance of the 2098-T351 alloy were evaluated and correlated with its microstructure. In this sense, conventional and local eletrochemical techniques (EIS, polarization curves, SVET, SECM e LEIS) together with microstructural characterization techniques (XPS, SEM, TEM, DSC, microhardness, optical profilometry) were used. Due to the little information found in the literature on the 2098-T351 alloy a prior characterization of the alloy in the as received condition by the manufacturer was carried out. Thus, the influence of sample preparation on the corrosion resistance of the alloy was observed. Samples in the as-received condition showed higher corrosion resistance than the polished ones. Next, the the 2098-T351 alloy was characterized and its corrosion resistance compared to that of the conventional 2024-T3, widely used in the aerospace industry. The results showed different mechanisms of corrosion propagation for the two alloys. In terms of corrosion resistance, the 2098-T351 alloy presents potential to replace the conventional 2024-T3 alloy due to its resistance to corrosion attack penetration. Finally, the reactivity of the different FSW welding zones was correlated with their microstructural features. The results showed that the weld joint, which comprises the stir zone and the thermomechanically affected zone, was more resistant to corrosion than the heat affected zone and base metal. The high density of T1 phase (Al_2CuLi) in these last zones, compared to the weld joint was considered responsible for this behavior.

Key-words: friction stir welding (FSW), aluminum alloy, localized corrosion, microstructural characterization.

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AT	Alta Temperatura
BT	Baixa Temperatura
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais
CEM	Central Multiusários
CIRIMAT	<i>Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux</i>
CLA	Centro de Laser e Aplicações
CLS	Corrosão Localizada Severa
Corr.	Amostra previamente corroída
CR	Amostra como recebida pelo fabricante
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
E_{dca}	Potencial de disparo de corrente anódica
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EXCO	<i>Constant Immersion Exfoliation Corrosion</i>
FSW	<i>Friction stir welding</i>
GDRX	<i>Geometric Dynamic Recrystallization</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>
IGA	<i>Intragranular Corrosion</i>
IGC	<i>Intergranular Corrosion</i>
INPT	<i>Institut National Polytechnique de Toulouse</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
JS	Junta Soldada
LA	Lado de Avanço
LabERP	Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores
LEIS	<i>Local Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
LNnano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LR	Lado de Retrocesso
MB	Metal Base

MO	Microscopia ótica
NSDL	<i>Near Surface Deformed Layer</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PFZ	<i>Precipitate Free Zone</i>
PMR	Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos
PO	Perfilometria ótica 3D
Pol.	Amostra polida
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i>
SECM	<i>Scanning Electrochemical Microscopy</i>
SEM	Scanning Electron Microscopy
SG/TC	<i>Substrate-Generation/ Tip-Collection</i>
SSS	Solução sólida supersaturada
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TTP	Tempo-Temperatura-Precipitação
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
UFABC	Universidade Federal do ABC
USP	Universidade de São Paulo
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZM	Zona Misturada
Zona GP	Zona de Guinier-Preston
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTMA	Zona Termomecanicamente Afetada
ZTMA/ZTA	Interface entre a ZTMA e ZTA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para a liga de alumínio 2195. (a) Matriz; (b) contorno de subgrão.	41
Figura 2 - (a) Relação Cu/Li de diferentes ligas Al-Li-Cu com destaque para a liga 2098; (b) variações das principais propriedades das ligas Al-Cu-Li em função da razão Cu/Li.	42
Figura 3 - Diagrama esquemático do filme passivo formado naturalmente ao ar sobre o alumínio puro.	44
Figura 4 - Efeito dos principais elementos de liga no potencial de corrosão da liga de Al. Os potenciais são para soluções de ligas binárias de alta pureza tratadas termicamente.....	46
Figura 5 - Desenho esquemático do processo de soldagem por fricção e mistura (FSW).....	50
Figura 6 - Macrografia mostrando as diferentes regiões de soldagem obtidas por fricção e mistura (FSW).	51
Figura 7 - Resumo gráfico das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.....	60
Figura 8 - (a) Diagrama esquemático da configuração dos termopares durante o processo de soldagem FSW; (b) aparato do processo; (c) chapa soldada onde são identificados os diferentes lados de soldagem: retrocesso (LR) e avanço (LA) além das direções de soldagem e rotação.....	63
Figura 9 - Diagrama esquemático das áreas observadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).	66
Figura 10 - Diagrama esquemático das áreas ao longo da amostra 2098-T351 soldada por FSW analisadas por DSC.	67
Figura 11 - Célula eletroquímica utilizadas neste trabalho.....	70
Figura 12 - Diagrama esquemático mostrando as regiões da amostra soldada por FSW analisadas pelas técnicas eletroquímicas convencionais.	70

Figura 13 - Imagem de FEG-SEM da seção transversal da liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) mostrando a extensão da camada superficial deformada.....	74
Figura 14 - Mapas de EDS mostrando a composição química da camada superficial presente na amostra como recebida pelo fabricante (CR).	74
Figura 15 - Mapas de EDS mostrando a composição química da camada superficial presente na amostra polida (Pol) com acabamento na pasta de diamante de 1 μ m.	75
Figura 16 – Imagens de SEM de irregularidades observadas na camada superficial deformada (NSDL).....	76
Figura 17 - Espectros de XPS de alta resolução de Al2p e O2s obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).	77
Figura 18 - Espectros de XPS de alta resolução de Al2p e O2s obtidos para a superfície das ligas 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).....	77
Figura 19 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Mg1s obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).....	79
Figura 20 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Cu2p obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).....	80
Figura 21 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Ag3d obtidos para a superfície da liga 2098-T351 nas condições (a) como recebida (CR) e (b) polida (Pol.).....	81
Figura 22 – (a) Relação entre distância do centro da junta soldada (JS) e composição química da superfície da liga soldada 2098-T351 na condição como recebida (CR); (b) espectros <i>survey</i> de obtidos em diferentes pontos da superfície.	82
Figura 23 - (a) Relação entre distância do centro da junta soldada (JS) e composição química da superfície da liga soldada 2098-T351 na condição polida (Pol.); (b) espectros <i>survey</i> de obtidos em diferentes pontos da superfície.	83

Figura 24 - Microscopia ótica da superfície polida das ligas (a) 2098-T351 e (b) 2024-T3 mostrando a morfologia dos grãos. Solução de ataque: 25% HNO_3 e 3% HF	84
Figura 25 – Imagens de SEM da superfície polida das ligas (a) 2098-T351 e (b) 2024-T3 mostrando a distribuição das partículas micrométricas.	85
Figura 26 - Caracterização das partículas micrométricas presentes nas ligas 2098-T351. (a) distribuição das partículas micrométricas na liga 2098-T351, as setas indicam a direção paralela à direção de laminação; (b) aglomerado de partículas; (c) partícula isolada... ..	86
Figura 27 - Composição típica das partículas micrométricas encontradas na liga 2098-T351; (a) partículas Al-Cu; (b) Al-Fe-Cu.	87
Figura 28 - Distribuição de 170 partículas micrométricas conforme a relação Cu/Fe para a liga 2098-T351.	88
Figura 29 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e os padrões de difração SAED (b, d, f) obtidos nas orientações [110], [112], [100] que mostram as fases presentes no metal base (MB) da liga 2098-T351. As variantes T1 e θ' aparecem de maneira diferente em várias orientações; (a, b) apresentam duas variantes T1 e uma variante θ' ao longo da orientação [110]; (c, d) apresentam uma variante T1 em [112] e; (e, f) apresentam uma variante θ' em [100].....	90
Figura 30 - Imagem de campo claro de TEM mostrando a morfologia núcleo-casca (<i>core-shell</i>) das fases δ'/β'	91
Figura 31 - Termogramas de DSC obtidos a 10 °C / min para o metal base (MB) da liga 2098-T351.....	92
Figura 32 - Imagem de campo claro de TEM mostrando diferentes fases precipitadas nos contornos de grão/subgrãos do metal base (MB). (a) Eixo [110]; (b) Eixo [112].	93
Figura 33 - Resultados obtidos a partir da simulação do perfil térmico. (a) Variação de temperatura com o tempo a diferentes distâncias da junta soldada (JS). As linhas tracejadas representam os dados de simulação e as linhas contínuas as medidas usando termopares; (b) modelagem térmica vista em seção transversal.....	94

- Figura 34 - Relação entre perfil de microdureza do topo da amostra soldada e temperaturas obtidas por modelagem em diferentes profundidades a partir da seção transversal da liga 2098-T351. 95
- Figura 35 - Microscopia ótica da liga 2098-T351 soldada por FSW mostrando as diferentes zonas de soldagem: zona misturada (ZM), zona termomecânicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA); (a) vista de topo; (b) lado de retrocesso (LR); (c) lado de avanço (LA); (d) ZM. Ataque com solução 25 % HNO_3 e 3 % HF..... 97
- Figura 36 - Microscopia ótica da liga 2098-T351 soldada por FSW mostrando as diferentes zonas de soldagem: zona misturada (ZM), zona termomecânicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA); (a) Seção transversal; (b) lado de retrocesso (LR); (c) lado de avanço (LA); (d-e) ampliação das regiões quadradas. Ataque com solução 25 % HNO_3 e 3 % HF. 97
- Figura 37 - Distribuição das partículas micrométricas nas diferentes zonas de soldagem FSW. (a) lado de avanço (LA); (b) lado de retrocesso (LR); (c-d) ampliação das regiões quadradas em a e b; (e) zona de mistura (ZM); (f) ampliação da região delimitada em e; (g) metal base (MB)..... 98
- Figura 38 - (a-d) Partículas micrométricas características da liga 2098-T351 em diferentes zonas de soldagem; (e) composição média das partículas Al-Cu-Fe; (f) composição média das partículas Al-Cu.99
- Figura 39 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e padrões SAED (b, d, f) obtidos em diferentes orientações da zona termicamente afetada (ZTA) nos lados de avanço (LA) e retrocesso (LR) da liga 2098-T351 soldada por FSW. (a) indica a presença da variante θ' no eixo [110] do LR, porém não como uma fase dominante. (b) Não são observadas linhas ao longo da direção $\langle 001 \rangle$; (c, d, e, f), as micrografias do LA não mostram presença da variante θ' 101
- Figura 40 - Termogramas DSC obtidos a taxa de 10 °C/min para amostras da zona termicamente afetada (ZTA) do (a) lado de retrocesso (LR) e (b) lado de avanço (LA). As amostras foram obtidas a partir das

regiões marcadas S1-4 e S10-13, como representado na Figura 10.....	102
Figura 41 - Imagens de campo claro de TEM da zona termicamente afetada (ZTA). (a-b) mostram a presença de partículas nanométricas nos contornos de grãos na orientação [112] ao longo da direção <200>; (c) mostra imagens de campo claro do metal base (MB) na orientação [112] ao longo da direção <111> mostrando a diferença de morfologia da fase T1 quando comparada à fase T1 na ZTA.	103
Figura 42 - Imagens de campo claro de TEM (a, c) e padrões SAED correspondentes (b, d) obtidos da região de interface entre a zona termomecânicamente afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado de retrocesso (LR) na liga 2098-T351 soldada por FSW. A presença da fase T1 pode ser observada nas imagens (a), (c) obtidas em diferentes orientações, mas como um sinal fraco, seu traço característico ao longo da linha <111>. Fica claramente visível apenas em uma direção do padrão de eixo SAED da zona [110] (b).	105
Figura 43 - Imagens de campo claro de TEM das zonas [110], [112] (a, c) e padrões de difração SAED correspondentes (b, d) obtidos na região de interface entre a zona termomecânicamente afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado do avanço (LA) da liga 2098-T351 soldada por FSW. Nenhuma variável de fase T1 é visível.....	106
Figura 44 - Imagens de TEM de baixa ampliação da interface entre a zona termomecânicamente afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado de avanço (LA), relacionadas com a Figura 43. O grão orientado ao longo do eixo da zona [110] apresenta um contraste mais escuro e é realçado por uma linha pontilhada. Variantes das fases T1 ou θ' não foram observadas nem em grãos de contraste mais escuros, nem em grãos de contraste mais claro.....	106
Figura 45 – Imagens de TEM de campo claro da região de interface entre a zona termomecânicamente afetada e a zona termicamente	

afetada (ZTMA/ZTA) mostrando a presença de partículas nanométricas nos contornos de grão/subgrãos na orientação (a-b) [110], (c) [112] e (d) fase T1 na orientação [110].	107
Figura 46 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e padrões de difração SAED (b, d, f) mostrando as fases dominantes na zona misturada (ZM) da liga 2098-T351. Intensidades fracas relacionadas aos precipitados β'/δ' são observadas (b). A presença da fase Ω é evidente quando o feixe de elétrons é aproximadamente paralelo à orientação [112] (c). A partir da imagem de campo claro (e) observa-se uma variante da fase T1.	108
Figura 47 - Imagens de TEM de campo claro da zona misturada (ZM) mostrando a presença de partículas nanométricas nos contornos de grão/subgrão. (a) Fase β'/δ' e Ω na orientação [110]; (b) precipitação da fase T1 na orientação [110].	109
Figura 48 - Termogramas DSC obtidos a taxa de 10 °C/min para amostras da região da junta soldada (JS) da liga 2098-T351.	110
Figura 49 – Imagens da propagação do ataque corrosivo na liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) durante imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h. Superfície da amostra após (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (f) 24 h.	112
Figura 50 - Imagens da propagação do ataque corrosivo na liga 2098-T351 na condição polida (Pol) durante imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h. Superfície da amostra após (a) 2 h; (b) 4h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (d) 24 h.	113
Figura 51 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) com ataque de corrosão após imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. Superfície após (a) 2 h; (b-d) características do ataque corrosivo após remoção dos produtos de corrosão em banho ultrassônico.	114
Figura 52 - Mapas de EDS da região quadrada (a) e (b), da Figura 49(f), mostrando a composição química da camada superficial da amostra como recebida (CR) após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	115

Figura 53 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície da amostra como recebida (CR) antes (a) e após (b) imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h; (c) perfil de profundidade relativo às linhas tracejadas em a e b.	116
.Figura 54 - Características de um local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 após imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 16 h.	117
Figura 55 - Imagens de microscopia ótica de um local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 polida (Pol) em função do tempo de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.....	118
Figura 56 - Imagem ampliada do local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 após 24h de imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl mostrando as direções preferenciais do ataque localizado.	119
Figura 57 - (a-f) Imagens dos diferentes modos de propagação da corrosão intragranular (IGA) na liga 2098-T351, obtidas após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl	120
Figura 58 – Imagens de SEM da liga 2098-T351 polida após imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 2 h. (a) Superfície após ensaio de imersão; (b) superfície após limpeza em banho ultrassônico.	121
Figura 59 - Partículas micrométricas presentes na liga 209-T351 antes (a) e após (b) imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h.	122
Figura 60 - Partículas micrométricas presentes na liga 2098-T351 antes (a) e após (b) imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h.	124
Figura 61 - Partículas micrométricas presentes na liga 2098-T351 antes (a) e após (b) imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h.	125
Figura 62 - Mapas de EDS da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl indicando a redeposição de Ag próximo as partícula catódicas ricas em Fe e Cu.....	126
Figura 63 - Mapas de EDS da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl indicando a redeposição de Cu próximo as partículas catódicas ricas em Fe e Cu.	127

Figura 64 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície da polida (Pol.) após imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. (a) Local de CLS; (b) local de corrosão relacionado às partículas micrométricas; (c) perfil de profundidade relativos às linhas tracejadas em (a) e (b).....	128
Figura 65 - Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) para a liga 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.) durante imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.	129
Figura 66 - Curvas de polarização (a) anódicas e (b) catódicas para a liga 2098-T351 polida (Pol.) e como recebida (CR) obtidas individualmente após diferentes tempos de imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.	130
Figura 67 – (a) Validação dos dados experimentais pela transformações de Kramers-Kronig; (b-d) diagramas de EIS da liga 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.) após diferentes tempos de imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.....	131
Figura 68 – Correlação entre mapas de SECM no modo gerador coletor com sonda polarizada em 0 V (oxidação do H_2) e características do ataque corrosivo na liga 2098-T351 com a superfície nas condições (a-b) como recebida (CR) e (c-d) polida (Pol.) após imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 90 min.	134
Figura 69 - Superfície de uma amostra polida onde bolhas de hidrogênio são vistas evoluindo dos locais de corrosão localizada severa (CLS).	135
Figura 70 - Diagrama esquemático do processo de corrosão localizada com geração de hidrogênio gasoso nas regiões anódicas da liga 2098-T351 polida (Pol.); (b) bolhas de hidrogênio capturadas pela sonda do SECM;.....	136
Figura 71 - Mapas de LEIS para a liga 2098-T351 (a) polida (Pol.) e (b) como recebida (CR) imersas em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 120 min. para a frequência de 10 Hz.....	136
Figura 72 - Superfície das ligas (a-c) 2024-T3 e (d-f) 2098-T351 após 5 min de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.	139

Figura 73 - Superfície da liga 2024-T3 após vários tempos de imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.....	141
Figura 74 - Observação de partículas micrométricas atacadas na superfície da liga 2024-T3 após diferentes tempos de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.	142
Figura 75 - Observação de partículas micrométricas na superfície da liga 2024-T3 após diferentes tempos de imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.	142
Figura 76 - Superfície da liga 2098-T351 após vários tempos de exposição em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.	143
Figura 77 - Observação de partículas micrométricas na superfície da liga 2098-T351 após diferentes tempos de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.	144
Figura 78 - (a) Partículas micrométricas na superfície da liga 2098-T351 após 5 min de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (b) Composição média das partículas; (c) Relação Cu/Fe.....	145
Figura 79 - Desenvolvimento da corrosão localizada severa (CLS) após 15 min de imersão contínua da liga 2098-T351 em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	146
Figura 80 - Evolução do ataque corrosivo na liga 2024-T3 após imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h. (a) superfície após 2 h de imersão; (b) após 4 h; (c) após 8 h; (d) após 12 h; (e) após 16 h e; (d) após 24 h.....	148
Figura 81 - Evolução do ataque corrosivo na liga 2098-T351 durante imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h. Superfície após (a) 2 h de imersão; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (d) 24 h.	148
Figura 82 - Micrografias ótica dos locais de corrosão localizada severa (CLS) para as ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h.....	149
Figura 83 - Imagens da liga (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após 24 h de imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl mostrando a presença de	

cavidades na matriz geradas pelo enfraquecimento da interface partícula/matriz pelo processo de corrosão.	150
Figura 84 - Características dos locais de corrosão localizada severa (CLS) nas ligas (a-b) 2024-T3 e (c-d) 2098-T351 após 24 h de imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl; (a-c) imagens da superfície; (b-d) imagens da seção transversal.	151
Figura 85 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto (OCP) das ligas 2024-T3 e 2098-T351 em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl por 24 h.	152
Figura 86 - Curvas de polarização (a) anódica e (b) catódica obtidas após 30 min de imersão na solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl para as ligas 2024-T3 e 2098-T351.	154
Figura 87 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 após imersão seguida de polarização em potencial abaixo do E _{dca} vs. Ag/AgCl _{KCl(sat)} . Na figura (a-b) Regiões de destacamento de partículas e ataque da matriz, em (c), o ataque por trincheiras também é observado e em (d), o ataque da matriz entre partículas é observado.....	155
Figura 88 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 após imersão e polarização imediata acima de E _{dca} vs. Ag/AgCl _{KCl(sat)} . Regiões de desenvolvimento de corrosão localizada severa (CLS) são observados em (a, c, d, e, f) e em (b) o ataque por trincheiras e destacamento de partículas também são observados.....	156
Figura 89 – (a) Diagrama de EIS com transformada de Kramers-Kronig; (b-c) diagramas de EIS experimentais da liga 2098-T351 em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl após vários tempos.	157
Figura 90 - (a) Diagramas de EIS com transformada de Kramers-Kronig; (b-c) diagramas de EIS experimentais da liga 2024-T3 em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl após vários tempos.	158
Figura 91 - Comparação entre os resultados de EIS da liga 2098-T351 e 2024-T3 imersa em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl por 12 e 24 h. (a) Diagrama do Z vs. Frequência; (b) Diagrama de fase.	159
Figura 92 - Superfície das ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após ensaio de EIS por 24 h em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	159

Figura 93 - Curvas de polarização (a) anódicas e (b) catódicas para as liga 2024-T3 e 2098-T351 após 30 min de imersão em 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ com 0,001 mol L ⁻¹ de NaCl.....	161
Figura 94 - Características da superfície atacada da liga 2024-T3 após polarização anódica em 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ contaminado com 0,001 mol L ⁻¹ de NaCl. Nas figuras (a), (c), (d) e (e) os locais anódicos foram relacionados à corrosão intergranular (IGC). Além disso, a figura (b) mostra a susceptibilidade da liga à corrosão por trincheiras.	162
Figura 95 - Características da superfície atacada da liga 2098-T351 após polarização anódica em 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ contaminado com 0,001 mol L ⁻¹ de NaCl. (a-b) Entorno das partículas foi preservado; (c-d) locais anódicos apresentaram corrosão intragranular (IGA).	163
Figura 96 - (a) Transformada de Kramers-Kronig ajustada a dados experimentais; (b-d) diagramas de EIS para amostras da liga 2024-T3 imersas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ com 0,001 mol.L ⁻¹ de NaCl para vários tempos de imersão.	163
Figura 97 - (a) Transformada de Kramers-Kronig ajustada a dados experimentais; (b-d) diagramas de EIS para amostras da liga 2098-T351 imersas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ com 0,001 mol L ⁻¹ de NaCl para vários tempos de imersão.	164
Figura 98 - Microscopia ótica das ligas 2098-T351 (a) e 2024-T3 (b) após 24h de imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ e 0,001 mol L ⁻¹ de NaCl.....	165
Figura 99 - (a, b) Mapas de SVET para a liga 2024-T3 exposta à solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl por 30 min e 1 h; (c, d) imagens da superfície obtidas <i>in situ</i> durante o ensaio.	166
Figura 100 - (a, b) Mapas de SVET para a liga 2098-T351 exposta à solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 30 min e 1 h; (c, d) imagens da superfície obtidas <i>in situ</i> durante o ensaio.....	167
Figura 101 - Mapas de SVET para a ligas 2024-T3 imersa em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl para diferentes tempos de imersão.....	168

Figura 102 - Mapas de SVET para a ligas 2098-T351 imersa em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl para diferentes tempos de imersão.....	169
Figura 103 - Mapas de SECM obtidos em modo gerador coletor com sonda polarizada em 0 V (oxidação do H ₂ para as ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após imersão por 1 h em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.....	170
Figura 104 – Imagens de SEM da seção transversal das ligas (a-b) 2098-T351 e (c-d) 2024-T3 após ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular (IGC) segundo a norma ASTM G110.....	171
Figura 105 - Imagens de seção transversal das ligas (a-b) 2098-T351 e (c-d) 2024-T3 após 48 h de exposição ao ensaio de esfoliação (ASTM G34), cuja solução é composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO ₃ e 6 mL de HNO ₃ em água deionizada até 1 L de solução.....	173
Figura 106 - Imagens de amostra da liga 2024-T3 após 48 h de imersão em solução EXCO; Imagens obtidas após (a-b) o término da exposição à solução e remoção da solução; (c-d) 4 semanas da remoção da solução; (e-f) 1 ano da remoção da solução.	174
Figura 107 - Imagens de amostra da liga 2098-T351 após 48 h de imersão em solução EXCO; Imagens obtidas após (a-b) o término da exposição à solução e remoção da solução; (c-d) 4 semanas da remoção da solução; (e-f) 1 ano da remoção da solução.	174
Figura 108 – Características do ataque corrosivo do metal base (MB) da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do MB após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.....	177
Figura 109 - Região de corrosão localizada severa (CLS) com anel correspondente a área protegida catódicamente, onde ataques associados às partículas micrométricas são observados.	178
Figura 110 - Ataque aos contornos de subgrãos observados no MB da liga 2098-T351.....	178
Figura 111 - Características do ataque corrosivo na zona termicamente afetada (ZTA2) localizada a 15 mm do centro da junta soldada (JS) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005	

mol.L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZTA2 após 24 h de imersão (b-d) locais de CLS; (e) ataque aos contornos de subgrãos.	179
Figura 112 - Características do ataque corrosivo na zona termicamente afetada (ZTA1) a 8 mm do centro da junta soldada (JS) da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica da ZTA1 após 24 h de imersão (b) e (c) locais de CLS; (d) e (e) ataque aos contornos de subgrãos.	180
Figura 113 - Características do ataque corrosivo interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecânicamente afetada (ZTA/ZTMA(A)) do lado de avanço (LA) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica da ZTA/ZTMA(A) após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.....	181
Figura 114 - Características do ataque corrosivo interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecânicamente afetada (ZTA/ZTMA(R)) do lado de retrocesso (LR) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZTA/ZTMA(R) após 24 h de imersão (b) local de CLS (c-e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.	182
Figura 115 - Características do ataque corrosivo nos contornos de subgrãos na interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecânicamente afetada (ZTA/ZTMA) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.....	183
Figura 116 - Características do ataque corrosivo na zona misturada (ZM) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZM após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.....	184
Figura 117 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície das diferentes zonas de soldagem imersas em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl	

por 24 h. (a) zona termicamente afetada (ZTA2) a 15 mm do centro da junta soldada (JS); (b) zona termicamente afetada (ZTA2) a 8 mm do centro da junta soldada (JS); (c) zona termomecânica afetada (ZTMA); (d) zona misturada (ZM); (e) perfil de profundidade relativo às linhas tracejadas de (a-d).
 186

Figura 118 – (a-d) Curvas de polarização anódicas obtidas após 30 min de imersão em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl; (a) Comparação com todas as regiões analisadas; (b) comparação da zona misturada (ZM) e metal base (MB) com zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA(A2)) e retrocesso (ZTA(R2)) à 15 mm do centro da junta soldada; (c) comparação da ZM e MB com ZTA do lado de avanço (ZTA(A1)) e retrocesso (ZTA(R1)) à 8 mm do centro da junta soldada; (d) comparação ZM e MB com a interface entre a ZTA e zona termomecanicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)) e retrocesso (ZTA/ZTMA(R)). 187

Figura 119 - Relação entre os potenciais E_{corr} e E_{dca} para as diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW imersas por 30 min em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl. Os potenciais foram obtidos a partir de curvas de polarização anódica, Figura 118. 188

Figura 120 - Imagens da superfície das amostras após polarização anódica em solução de 0,005 mol L⁻¹ de NaCl. 188

Figura 121 - Curvas de polarização catódica obtidas após 30 min de imersão em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl. (a) Comparação com todas as regiões analisadas; (b) comparação da zona misturada (ZM) e metal base (MB) com zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA(A2)) e retrocesso (ZTA(R2)) à 15 mm do centro da junta soldada; (c) comparação da ZM e MB com ZTA do lado de avanço (ZTA(A1)) e retrocesso (ZTA(R1)) à 8 mm do centro da junta soldada; (d) comparação ZM e MB com a interface entre a ZTA e zona termomecanicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)) e retrocesso (ZTA/ZTMA(R)). 189

Figura 122 - Microscopia óptica do (a) metal base (MB) e (b) da zona de mistura (ZM) após polarização catódica em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.....	190
Figura 123 – Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZM; (b-d) comparação dos diagramas de EIS das zonas termicamente afetadas a 15 mm do centro da junta soldada (JS) do lado de avanço (ZTA(A2)) e do lado de retrocesso (ZTA(R2)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).	191
Figura 124 - Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZTA(R1); (b-d) comparação dos diagramas de EIS das zonas termicamente afetadas a 8 mm do centro da junta soldada (JS) do lado de avanço (ZTA(A1)) e do lado de retrocesso (ZTA(R1)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).	192
Figura 125 - Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZTA/ZTMA(R); (b-d) comparação dos diagramas de EIS das interfaces entre as zonas termomecanicamente afetadas e a zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)), do lado de retrocesso (ZTA/ZTMA(R)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).	193
Figura 126 - Representação do Z a 10 Hz em função do tempo de imersão das várias zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW e expostas em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	195
Figura 127 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW após diferentes tempos de imersão cíclica em 0,005 mol L ⁻¹ durante 24 h.....	196
Figura 128 - (a-e) Regiões ampliadas da Figura 127 onde comportamentos diferentes foram observados para as diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW durante imersão em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por até 24 h.	197

Figura 129 – Correlação entre a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW exposta por 24h em solução 0,005 mol.L ⁻¹ de NaCl, e o perfil de microdureza obtido para a liga soldada não corroída.	198
Figura 130 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície das diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351 soldada por FSW imersa em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h. (a) ZTA(LR); (b) JS; (c) ZTA(LA); (d) perfil de profundidade relativos as linhas tracejadas de (a-c).....	199
Figura 131 - Espectros de XPS de alta resolução obtidos para a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	200
Figura 132 – Comparação entre espectros de XPS de alta resolução obtidos para a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW polida (Pol.) e após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl (Corr.).	201
Figura 133 - Ensaio de visualização em gel de ágar-ágar com 0,6 mol L ⁻¹ de NaCl para a liga 2098-T351 soldada por FSW. (a) acoplamento de todas as zonas de soldagem; (b) acoplamento entre a junta soldada e a zona termicamente afetada do lado de avanço (JS/ZTA (A)) e retrocesso (JS/ZTA (R)); (c) acoplamento entre a zona misturada e as zonas termomecanicamente afetadas (ZTMA/ZM) e entre a ZTA e metal base do lado de avanço (ZTA(A)/MB) e (ZTA(R)/MB); (d) MB.	202
Figura 134 - (a-c) Mapas de SVET de diferentes regiões da liga 2098-T351 soldada por FSW; (d-f) macroscopia das superfícies após 24 h de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	204
Figura 135 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas na região da junta soldada (JS) mostrando locais de corrosão localizada severa (CLS) após ensaio SVET em solução 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl.	205
Figura 136 - (a) Imagem <i>in situ</i> do MB durante o ensaio de imersão na solução de IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H ₂ O ₂); (b) - (d) seção transversal da liga 2098-T351 após imersão em solução de ensaio IGC por 6 h mostrando ataque intragranular (IGA).	206

- Figura 137 - (a) Imagens *in-situ* e (b) - (d) imagens de MEV da liga 2098-T351 soldada por FSW durante e após 6h do ensaio de suscetibilidade à IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H₂O₂). (a) Amostra durante exposição à solução de ensaio. (b) - (d) Imagens de seções transversais de (b-c) zona termicamente afetada de baixa temperatura, ZTA (BT); (d-e) zona termicamente afetada de alta temperatura, ZTA (AT); (f-g) zona misturada, ZM. 207
- Figura 138 - (a) Transformada de Kramers-Kronig para a zona misturada (ZM); (b) diagramas de EIS das diferentes regiões soldadas da liga 2098-T351 após 1 h de imersão em solução composta por 1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H₂O₂. 208
- Figura 139 - Imagens de SEM de diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW após exposição à solução de ensaio para IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H₂O₂) por 1 h, seguida por ensaio de EIS. (a-b) metal base (MB); (c-d) zona termicamente afetada (ZTA); (e-f) zona misturada (ZM). 210
- Figura 140 - Imagens do (a) MB e (b) amostras soldadas da liga 2098-T351 durante exposição à solução do ensaio de susceptibilidade à esfoliação (EXCO) composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada (até 1 L de solução). 211
- Figura 141 - Seção transversal do metal base (MB) da liga 2098-T351 após 48 h de exposição à solução do ensaio de suscetibilidade à esfoliação (EXCO) composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada (até 1 L de solução). 211
- Figura 142 – Superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW exposta por 48 h em solução do ensaio de esfoliação (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução) mostrando a relação entre a suscetibilidade à esfoliação e a dureza representada pelo perfil de microdureza. AT = alta temperatura, BT = baixa temperatura. 212
- Figura 143 - Micrografias por SEM da seção transversal da liga 2098-T351 soldada por FSW e exposta por 48 h em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L

de solução). (a) ZTA (exposta a baixas temperaturas - BT); (b) ZTA (exposta a altas temperaturas - AT) do lado de retrocesso (LR); (c) ZTA (exposta a altas temperaturas - AT) do lado de avanço (LA); (d) junta soldada (ZM e ZTMA)..... 213

Figura 144 - (a) Transformada de Kramers-Kronig para a ZM; (b-d) diagramas de EIS das diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW obtidos de amostras polidas após 1 h de imersão em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução). 215

Figura 145 - Imagens das diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW obtidas de amostras polidas e imersas por 1 h em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução). (a-b) MB; (c-d) ZTA; (e-f) ZM.. 216

Figura 146 - Imagens da liga 2098-T351 soldada por FSW após 48h de exposição à solução EXCO; (a-b) após remoção da solução; (c-d) após 4 semanas da remoção da solução; (e-f) após 1 ano da remoção da solução..... 218

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da adição de elementos de ligas nos sistemas Al-Cu-Li	38
Tabela 2- Descrição das fases encontradas nas ligas Al-Cu-Li.	40
Tabela 3 - Mecanismos de corrosão encontrados na literatura para estas ligas Al-Cu-Li.	49
Tabela 4 - Características microestruturais observadas em ligas de Al-Cu-Li soldadas por FSW.	52
Tabela 5 - Relação entre microestrutura e os diferentes mecanismos de corrosão.	53
Tabela 6 - Aplicação de diferentes técnicas eletroquímicas no estudo de ligas Al-Cu-Li.	57
Tabela 7 - Composição química por espectrometria de emissão óptica com plasma (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> - ICP-OES) das diferentes ligas de Al-Li-Cu em porcentagem em massa.	60
Tabela 8 - Descrição dos tratamentos termomecânicos das ligas utilizadas neste trabalho.	61
Tabela 9 - Resumo das soluções utilizadas neste trabalho de acordo com o ensaio realizado.	61
Tabela 10 - Condições de acabamento das amostras segundo o ensaio realizado	64
Tabela 11- Valores numéricos (% atômica) da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos da superfície como recebida (CR).	82
Tabela 12 - Valores numéricos (% atômica) da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos da superfície polida (Pol.).	83
Tabela 13 - Características microestruturais e de superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3.	88
Tabela 14 – Estimativa das temperaturas atingidas em cada zona durante o processo de soldagem por FSW para a liga 2098-T351.	95

Tabela 15 - Características das principais fases nanométricas nas diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351.....	111
Tabela 16 - Fases encontradas nos contornos de grão/subgrão da liga 2098-T351 soldada por FSW.....	111
Tabela 17 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 59(a).	123
Tabela 18 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após ensaio de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h, Figura 59(b).	123
Tabela 19 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 60(a).	124
Tabela 20 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após ensaio de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h, Figura 60(b).	124
Tabela 21 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 61(a).	125
Tabela 22 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após o ensaio de imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h, Figura 61(b).	125
Tabela 23 - Resumo das características do ataque corrosivo nas ligas 2098-T351 e 2024-T3 de acordo com os diferentes ensaios realizados.	176
Tabela 24 - Valores numéricos da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos após imersão em 0,005 mol L ⁻¹ de NaCl por 24 h.	200
Tabela 25 - Resumo dos principais tipos de corrosão observados nas diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW.....	217

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	34
2	OBJETIVO	36
2.1	Objetivos específicos	36
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	37
3.1	Ligas de alumínio-cobre-lítio (Al-Cu-Li)	37
3.1.1	Caracterização microestrutural das ligas Al-Cu-Li	37
3.1.1.1	Efeito da adição dos elementos de liga	37
3.1.1.2	Endurecimento por precipitação	38
3.1.1.3	Caracterização Microestrutural da liga 2098-T351	41
3.1.2	Comportamento em corrosão das ligas Al-Cu-Li	43
3.2	Soldagem por fricção e mistura (FSW)	49
3.2.1	Microestrutura das ligas de Al-Cu-Li soldadas por FSW.....	50
3.2.2	Comportamento em corrosão das ligas Al soldadas por FSW.....	53
3.3	Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo de corrosão de ligas Al-Cu-Li	56
3.3.1	Técnicas Eletroquímicas convencionais	56
3.3.2	Técnicas Eletroquímicas Locais.....	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Materiais	60
4.1.1	Ligas de Alumínio	60
4.1.2	Soluções	61
4.2	Métodos	62
4.2.1	Soldagem por fricção e mistura	62
4.2.2	Preparação das amostras	63
4.2.3	Caracterização por microscopia Ótica (MO)	64

4.2.4	Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	65
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	65
4.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	64
4.2.7	Microdureza Vickers	66
4.2.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	67
4.2.9	Perfilometria ótica 3D.....	67
4.2.10	Ensaio de Imersão	68
4.2.11	Susceptibilidade à Esfoliação (ASTM G34)	68
4.2.12	Susceptibilidade à Corrosão Intergranular (ASTM G110).....	68
4.2.13	Técnica de visualização em gel de agár	69
4.2.14	Técnicas eletroquímicas convencionais.....	69
4.2.15	Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)	71
4.2.16	Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)	71
4.2.17	Espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS)	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	Caracterização das ligas de alumínio	73
5.1.1	Caracterização da superfície das ligas de alumínio.....	73
5.1.2	Caracterização de superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW	81
5.1.3	Caracterização microestrutural das ligas de alumínio.....	84
5.1.4	Modelagem térmica	93
5.1.5	Perfil de Microdureza	94
5.1.6	Caracterização microestrutural da liga 2098-T351 soldada por FSW .	96
5.2	Investigação da resistência á corrosão da liga 2098-T351	111
5.2.1	Efeito do polimento na resistência à corrosão da liga como recebida	112
5.2.1.1	Evolução e características dos locais de corrosão da liga 2098-T351 segundo a preparação da superfície.....	112
5.2.1.2	Caracterização do ataque na amostra como recebida (CR)	113

5.2.1.3	Caracterização do ataque na amostra polida – corrosão localizada severa	116
5.2.1.4	Caracterização do ataque na amostra polida – ataque relacionado às partículas micrométricas	121
5.2.1.5	Caracterização da resposta eletroquímica da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas convencionais segundo o tipo de preparação da superfície	128
5.2.1.6	Caracterização da resposta eletroquímica da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas locais segundo o tipo de preparação da superfície	133
5.2.2	Comparação da resistência à corrosão por pite da liga 2098-T351 com a liga de alumínio convencional 2024-T3.....	138
5.2.2.1	Correlação entre a resposta eletroquímica obtida por técnicas convencionais e a propagação do ataque corrosivo	152
5.2.2.1.1	Efeito da composição do eletrólito.....	161
5.2.2.2	Correlação entre as respostas eletroquímicas locais e o ataque corrosivo	166
5.2.3	Resistência à corrosão intergranular e esfoliação das ligas 2098-T351 e 2024-T3.....	171
5.3	Investigação da resistência à corrosão da liga 2098-T351 soldada por FSW	176
5.3.1	Resistência à corrosão das diferentes zonas da liga 2098-T351 após soldagem	176
5.3.1.1	Caracterização da superfície das diferentes zonas de soldagem analisadas isoladamente.....	177
5.3.1.1.1	Metal Base (MB).....	177
5.3.1.1.2	Zona termicamente afetada a 15 mm do centro da linha de soldagem (ZTA2).....	179
5.3.1.1.3	Zona termicamente afetada a 8 mm do centro da linha de soldagem (ZTA1).....	180

5.3.1.1.4	Região de interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecanicamente afetada (ZTMA/ZTA)	181
5.3.1.1.5	Zona misturada (ZM)	183
5.3.1.2	Caracterização do comportamento eletroquímico das diferentes zonas de soldagem por técnicas eletroquímicas convencionais.	186
5.3.2	Efeito do acoplamento galvânico	196
5.3.2.1	Caracterização da superfície após ensaio de corrosão da liga 2098-T351 soldada por FSW	196
5.3.2.2	Identificação das regiões anódicas e catódicas da liga 2098-T351 soldada por FSW por teste de visualização em gel de ágar-ágar.....	201
5.3.2.3	Avaliação do comportamento eletroquímico das diferentes zonas de soldagem FSW da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas locais.	203
5.3.2.4	Susceptibilidade à corrosão intergranular e exfoliação da liga 2098-T351 soldada por FSW.	205
6	CONCLUSÕES	219
7	REFERÊNCIAS	220

1 INTRODUÇÃO

As ligas alumínio-cobre-lítio (Al-Cu-Li) são ligas avançadas utilizadas na indústria aeroespacial [1–3]. Foram desenvolvidas com o objetivo de substituir as ligas convencionais da série 2XXX, uma vez que a adição de Li aumenta a resistência mecânica específica dessas ligas (E/ρ). Com isso, têm-se ligas mais resistentes e com menor peso, o que favorece a economia no consumo de combustível [4].

A utilização de processos de soldagem, na união dos materiais que compõem as aeronaves, em substituição à união por rebites, resulta na redução do peso e diminuição do consumo de combustível. Entretanto, as ligas de Al não apresentam boa soldabilidade por processos convencionais de soldagem, ou seja, processos que envolvem a fusão do material, devido às suas propriedades físicas, como por exemplo, a alta condutividade térmica [1,5].

O processo de soldagem por fricção e mistura (*friction stir welding* – FSW) foi desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade das juntas soldadas (JS) de materiais de difícil união por processos convencionais. O processo baseia-se na união de materiais sem fusão, sendo o calor gerado pelo atrito, entre o material e a ferramenta rotativa de soldagem, suficiente para provocar apenas o seu amolecimento. Portanto, a soldagem FSW é considerada um processo de união em estado sólido [5–7].

A utilização da soldagem por FSW em ligas de Al permite a obtenção de JS com bom acabamento e resistência mecânica superior às aquelas obtidas por processos convencionais devido à menor porosidade e produção de defeitos [5–7]. Contudo, diferentes características microestruturais são geradas e, portanto, quatro zonas de soldagem podem ser consideradas.

A zona misturada (ZM) é caracterizada pela microestrutura de grãos finos que são formados devido à recristalização dinâmica que ocorre pela combinação dos movimentos de rotação e avanço da ferramenta. As temperaturas atingidas

na ZM promovem o amolecimento do material e a mistura do mesmo. Além da modificação da morfologia dos grãos, a dissolução de segundas fases também ocorre nessa região. A zona termomecânica afetada (ZTMA) compreende a região do domínio da ferramenta de soldagem. Nessa região, as temperaturas atingidas são suficientes para que a dissolução de segundas fases ocorra. Igualmente, a temperatura e o atrito do material com as paredes da ferramenta de soldagem favorecem a deformação dos grãos nessa região. A zona termicamente afetada (ZTA) encontra-se fora do domínio da ferramenta, portanto as temperaturas e a ausência de deformação nesta região não permitem que a morfologia dos grãos seja alterada em relação ao metal base (MB). Por outro lado, as temperaturas atingidas são suficientes para que a dissolução parcial/total de segundas fases ocorra. Além disso, segundas fases grosseiras podem estar presentes. O MB é caracterizado pelas regiões cujas temperaturas atingidas não são suficientes para que alterações microestruturais ocorram em relação à liga não soldada [8–10].

As variações microestruturais causadas pelo processo FSW, além de modificarem as propriedades mecânicas, também modificam as propriedades em corrosão e a resposta eletroquímica das ligas de Al. Pilhas galvânicas podem ser criadas devido às diferenças de potencial entre as zonas de soldagem com diferentes microestruturas [11–13]. Nesse sentido, este trabalho visa à caracterização da resistência à corrosão da liga 2098-T351 soldada por FSW uma vez que os diferentes parâmetros de soldagem utilizados e a característica complexa da microestrutura das ligas Al-Cu-Li fazem de cada soldagem FSW um processo único.

Uma vez que pouca informação sobre a liga 2098-T351 é encontrada na literatura, inicialmente a liga foi caracterizada nas condições como recebida pelo fabricante (CR) e após polimento (Pol.) para padronização da superfície e realização dos ensaios de resistência à corrosão. Em seguida, a resistência à corrosão da liga foi comparada com a da liga convencional 2024-T3 amplamente utilizada na indústria aeroespacial. Por fim, os efeitos da soldagem FSW sobre a resistência à corrosão da liga 2098-T351 foram discutidos.

2 OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo caracterizar a resistência à corrosão da liga 2098-T351 soldada por fricção e mistura (*friction stir welding* - FSW) e seu metal base (MB) e correlacionar os resultados obtidos com as variações microestruturais oriundas do processo de soldagem.

2.1 Objetivos específicos

De maneira a se atingir o objetivo principal deste trabalho os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Realizar uma caracterização microestrutural completa da liga 2098-T351 não soldada (MB) com diferentes condições superficiais (como recebida pelo fabricante e polida) por diferentes técnicas de microscopia (TEM, SEM, MO), DSC, perfilometria 3D, microdureza;
- Caracterizar a resistência à corrosão do MB em diferentes condições superficiais por ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos convencionais (EIS, curvas de OCP e polarização) e locais (LEIS, SVET e SECM);
- Comparar os resultados obtidos com os da liga convencional 2024-T3, cujas características são amplamente difundidas na literatura;
- Realizar uma caracterização microestrutural completa das diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351 após processo FSW, conforme técnicas de caracterização já mencionadas;
- Caracterizar a resistência à corrosão das diferentes zonas de soldagem conforme ensaios descritos anteriormente;
- Avaliar os efeitos do acoplamento galvânico e da assimetria do processo FSW sobre a resistência à corrosão das zonas soldadas comparando os resultados com aqueles obtidos para o MB e para as demais zonas de soldagem, quando estas são analisadas isoladamente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ligas de alumínio-cobre-lítio (Al-Cu-Li)

As ligas de alumínio (Al) são amplamente utilizadas na indústria automotiva e aeroespacial devido às suas propriedades de alta resistência mecânica, baixa densidade e boa resistência à corrosão [14–16]. Adições de lítio (Li) a essas ligas têm como objetivo principal a redução do peso das estruturas das aeronaves. As ligas de Al contendo Li são consideradas materiais avançados para a indústria aeroespacial por apresentarem alto módulo específico (E/ρ), alta resistência à fadiga e tenacidade [1,17–20].

As aplicações das primeiras ligas Al-Li, especificamente as ligas alumínio-zinco-cobre-lítio (Al-Zn-Cu-Li) e alumínio-cobre-lítio-cádmio (Al-Cu-Li-Cd), eram limitadas pela baixa tenacidade. Entretanto, na década de 90, foi desenvolvida a terceira geração das ligas Al-Li, também conhecidas como ligas alumínio-cobre-lítio (Al-Cu-Li). Essas são caracterizadas pela redução no teor em massa de Li (inferior a 1,8 %), o que permitiu a melhora na tenacidade sem perdas na resistência mecânica [1,18,21–23].

3.1.1 Caracterização microestrutural das ligas Al-Cu-Li

3.1.1.1 Efeito da adição dos elementos de liga

Na Tabela 1, são descritos os efeitos da adição dos principais elementos de liga das ligas Al-Cu-Li sobre a sua microestrutura e propriedades.

Tabela 1 - Efeito da adição de elementos de ligas nos sistemas Al-Cu-Li

Elemento	Efeito	Referências
Li	Diminuição da densidade, aumento da resistência mecânica pela precipitação da fase δ' (Al ₃ Li) e T1 (Al ₂ CuLi).	[1,24]
Cu	Melhora da ductilidade e tenacidade, aumento da resistência mecânica por precipitação de segundas fases e solução sólida; minimiza a formação de zonas livres de precipitados (<i>precipitate free zones</i> - PFZ) nos contornos de grãos; a precipitação de partículas de alto teor de Cu ocorre durante a fundição; partículas de baixo teor de Cu são formadas durante os processos termomecânicos devido à difusão do Cu e Li da matriz.	[1,23,24]
Mg	Melhora a ductilidade e tenacidade; aumenta o módulo de elasticidade, devido a um rearranjo atômico; melhora a resistência mecânica por precipitação de segundas fases como a fase S'(Al ₂ CuMg) e solução sólida; minimiza a formação de PFZs nos contornos de grão; diminui a solubilidade do Li; diminui a densidade.	[1,22,24,25]
Ag	Favorece a precipitação da fase Ω (Al ₂ Cu) que pode apresentar morfologia similar à fase T1. As posições atômicas do Cu são trocadas pela Ag e as do Li pelo Mg. Assim a estequiometria torna-se Al ₂ (Cu-Ag)(Li-Mg).	[3]
Zr	Aumenta a ductilidade e tenacidade; favorece a estabilização dos subgrãos e retarda a recristalização pela precipitação de β' (Al ₃ Zr).	[1,24]
Mn	Controla o tamanho de grão pela precipitação de Al ₆ Mn, Tx(AlLiCu) e AlCuMn.	[22,24]
Si	Impureza; diminui a densidade; favorece a fusão, proporciona estabilidade térmica até temperaturas em torno de 200 °C; favorece a deformação plástica uniforme pela precipitação de AlLiSi.	[22,24]
Zn	Melhora a resistência mecânica pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida; melhora a resistência à corrosão.	[3]
Fe	Impureza que afeta a tenacidade, resistência à fadiga e resistência à corrosão.	[3]
Ti	Favorece o refino de grão.	[3]

3.1.1.2 Endurecimento por precipitação

O principal mecanismo de aumento da resistência mecânica das ligas Al-Cu-Li é o mecanismo de endurecimento por precipitação. Portanto, o conhecimento sobre a natureza dos precipitados torna-se importante para a compreensão de como estes afetam as propriedades dessas ligas.

O endurecimento por precipitação das ligas de Al-Cu-Li de terceira geração está principalmente relacionado com a fase T1 (Al₂CuLi). Esse precipitado permanece coerente com a matriz por longos períodos de tratamento [1,24].

A precipitação da fase T1 é afetada por processos de deformação anteriores ao envelhecimento. Sabe-se que discordâncias são necessárias para que ocorra a precipitação da fase T1 [26]. Portanto, uma pré-deformação normalmente é aplicada antes do envelhecimento para aumentar a densidade de discordâncias e, conseqüentemente, os locais preferenciais para a precipitação desta fase [1,26,27]. De acordo com Yin et al. [28] ligas envelhecidas que sofreram pré-deformação apresentam maior densidade de precipitados finamente dispersos.

Dependendo do teor de Li, os sistemas ternários Al-Cu-Li podem ser classificados em dois tipos: baixo teor de Li (Li – 1,15 % e Cu – 5,15 %) e alto teor de Li (Li – 2,25 % e Cu – 2,7 %). Em consequência, diferentes precipitados podem estar presentes [19]. Na Tabela 2 é feita uma breve descrição das diferentes fases presentes nas ligas Al-Cu-Li.

Chen e Bhat [29] estudaram o comportamento tempo-temperatura-precipitação de uma das ligas Al-Cu-Li, especificamente a liga 2195. Segundo os autores, após tratamento térmico entre 93 °C e 121 °C, foram encontradas apenas as fases δ' e θ' dispersas, não sendo observada a fase T1. Essa foi observada em temperaturas em torno de 138 °C e 260 °C e, principalmente nos contornos de grãos. Em temperaturas em torno de 177 °C e 204 °C, mesmo para tempos curtos como, por exemplo, 6 min. ocorreu a precipitação de fase T1 grosseira. Já em temperaturas mais elevadas, em torno de 316 °C a 371 °C a fase predominante foi a θ' . Acima de 427 °C a nucleação da fase θ' foi acompanhada pelo processo de recristalização. As fases TB ($\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li}$) e T2 (Al_6CuLi_3) foram observadas após períodos longos de exposição a temperaturas entre 370 °C e 427 °C. Segundo De et al. [19], a única forma de evitar a precipitação preferencial da fase T1 seria envelhecer o material em temperaturas inferiores a 127 °C. Os diagramas tempo-temperatura-precipitação (TTP) para a liga 2195 são mostrados na Figura 1 para a matriz, Figura 1(a), e contornos de subgrãos, Figura 1(b).

Tabela 2- Descrição das fases encontradas nas ligas Al-Cu-Li.

	Estequiometria	Estrutura	Morfologia	Plano	Efeito	Referência
δ'	Al_3Li	AuCu_3 Pm $\bar{3}m$	Esférica		Melhora a resistência mecânica em ligas de alto teor de Li; melhora a resistência à fadiga; diminui a ductilidade e tenacidade, quando precipitada nos contornos de grãos; favorece a formação de PFZ e a fratura intergranular.	[1,3,10,19,30]
θ'	Al_2Cu	Tetragonal	Disco	{100}	Favorece o deslizamento homogêneo; melhora da resistência mecânica em ligas de baixo e alto teor de Li; controla a tenacidade.	[1,3,19,30]
T1	Al_2CuLi	Hexagonal	Plaquetas	{111}	Favorece o deslizamento homogêneo; melhora da resistência mecânica em ligas de baixo e alto teor de Li; controla a tenacidade.	[1,3,19,30]
T2	Al_6CuLi_3				Controla a tenacidade.	[1,3]
TB	$\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li}$	Ca F_2 Fm $\bar{3}m$			Melhora a resistência mecânica em ligas de baixo teor de Li, controle da tenacidade	[3,10,19]
Ω	Al_2Cu	Ortorrômbica	Plaquetas	{111}	Favorece a precipitação da fase T1.	[30]
S'	Al_2CuMg	Ortorrômbica	Ripas	{210}	Favorece o deslizamento homogêneo.	[1,30]
β'	Al_3Zr	AuCu_3 Pm $\bar{3}m$	Esférica		Controla a tenacidade e o tamanho de grão; favorece o deslizamento homogêneo.	[1,3,30]
Zona GP	Aglomerado de átomos de Cu	Linha em {100} _{Al}			Aumento da resistência mecânica;	[9,10,29]
	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$				Controla a tenacidade e o tamanho de grão; favorece o deslizamento homogêneo.	[1,3,30]

Figura 1 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) para a liga de alumínio 2195. (a) Matriz; (b) contorno de subgrão.

Fonte: Adaptado de [29].

3.1.1.3 Caracterização Microestrutural da liga 2098-T351

As ligas de Al-Cu-Li da terceira geração, denominadas Weldalite®, foram desenvolvidas pela Lockheed Martin para aplicações na indústria aeronáutica. Essas ligas são caracterizadas de acordo com a razão Cu/Li, consequentemente diferentes densidades de fase T1 e, por tanto, variações nas propriedades mecânicas, Figura 2 [2,31].

Figura 2 - (a) Relação Cu/Li de diferentes ligas Al-Li-Cu com destaque para a liga 2098; (b) variações das principais propriedades das ligas Al-Cu-Li em função da razão Cu/Li.

Fonte: Adaptado de [2].

Dentre as ligas da terceira geração, a liga 2098 encontra-se no grupo daquelas com maior relação Cu/Li, Figura 2(a). Além disso, apresenta boa estabilidade térmica e resistência mecânica, Figura 2(b).

A liga 2098 pertence à 3ª geração das ligas Al-Cu-Li. Tornou-se sucesso comercial, principalmente nos Estados Unidos, com o intuito de substituir as ligas convencionais da série 2XXX, 2024 e 2219, em cabines pressurizadas, fuselagem e estrutura interna das aeronaves [31]. De acordo com Williams e Starke [32], a liga 2098 obteve sucesso em voos demonstrativos, quando aplicada à camada externa de um F16. Segundo os autores, houve uma melhoria de vida útil de 6x em relação a 2024. Em geral, essa liga apresenta baixa densidade, alta resistência mecânica, alta tenacidade, boa soldabilidade

e boa resposta ao envelhecimento natural [21,22,33]. Essas propriedades são obtidas devido à presença de elementos de liga como Cu, Li, Mg, Ag, e Zr.

Algumas propriedades mecânicas da liga 2098 são descritas na literatura. Segundo Zhang et al. [34] a liga 2098 apresenta um teor de cobre ligeiramente maior que a sua sucessora, a liga 2198. Outras adaptações químicas também foram realizadas nesta última liga para aumentar a tenacidade. Salem e Lyon [35] mostraram que tratamentos termomecânicos afetam a resistência mecânica desta liga. De acordo com os autores, passes consecutivos de extrusão levam a um aumento na densidade de discordâncias tanto nos grãos como em seus contornos, formação de bandas de deformação e partículas de segundas fases grosseiras.

A microestrutura da liga 2098 foi descrita por De Mishra e Baumann [19]. Os autores observaram grãos alongados na direção de laminação e fases como: β' , S' , T1 e variantes da fase T, como T2 e TB nos contornos de grão. A pouca informação sobre a microestrutura dessa liga e comportamento em corrosão tornam o seu estudo importante para o desenvolvimento dessa classe de materiais capazes de substituir as ligas convencionais de Al-Cu.

O tratamento “51” da liga 2098 compreende uma etapa, anterior ao envelhecimento, de alívio de tensões por estiramento. Além disso, favorece o aumento da densidade de discordâncias e, por consequência, a precipitação de fase T1 durante a etapa de envelhecimento natural (T3) finalmente dispersa. Com isso, melhora-se a resistência mecânica da liga.

3.1.2 Comportamento em corrosão das ligas Al-Cu-Li

O Al em geral apresenta boas características de resistência à corrosão e podendo permanecer por anos sem a necessidade de manutenção em atmosferas naturais, água doce, água do mar, solos, meios químicos, etc. Isto acontece devido à sua capacidade de sofrer passivação, ou seja, sua capacidade de autoproteção pela formação de um óxido protetor natural.

Todavia, dependendo do ambiente ao qual está submetido, o Al e suas ligas apresentam alta susceptibilidade a ataque localizado [36].

O filme óxido sobre o Al é formado naturalmente quando em contato com meios oxidantes. Este filme, quando formado ao ar e à temperatura ambiente, pode apresentar cerca de 5 nm (50 Å) de espessura e, quando danificado, é regenerado tornando a proteger o substrato metálico contra a corrosão. Entretanto, quando o material é exposto a ambientes em que esse filme não consegue se regenerar, a corrosão tem início e se propaga.

O filme óxido que se forma naturalmente ao ar é composto de duas camadas, Figura 3. A camada mais interna, que fica em contato direto com o metal também é conhecida como camada barreira amorfa. Esta camada possui espessura de poucos angstroms e é compacta. A camada mais externa, quando formada a temperaturas baixas, é composta essencialmente de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Essa camada de óxido hidratado fica em contato com o eletrólito e apresenta espessura nanométrica [36].

Figura 3 - Diagrama esquemático do filme passivo formado naturalmente ao ar sobre o alumínio puro.

Adaptado de [36]

O filme óxido de Al é estável na faixa de pH entre 4 e 10. Nesta faixa a solubilidade da camada é baixa e menor que $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, o substrato de Al permanece protegido. Logo, em soluções neutras, o Al apresenta baixa

tendência à corrosão devido ao favorecimento da formação da camada passiva. Entretanto, estes valores de pH podem variar em função da temperatura, da morfologia do filme e, da presença de substâncias que podem formar complexos solúveis ou sais insolúveis. Em meios de alto ou baixo pH a taxa de dissolução dessa camada é alta. Por exemplo, com o aumento do pH (> 10) a camada de óxido é dissolvida, o metal é exposto e o ataque ao metal ocorre [14,37].

De um modo geral, a corrosão do Al está associada com o fluxo de corrente elétrica entre as regiões anódicas e catódicas. Portanto, para que os processos eletroquímicos ocorram, uma diferença de potencial deve existir entre duas regiões do material. No caso de uma liga de Al no qual diferentes fases ou diferentes microestruturas estão presentes, um par galvânico pode ser estabelecido favorecendo as reações eletroquímicas e, conseqüentemente, o processo de corrosão.

O potencial de corrosão (E_{corr}) de uma liga de Al é determinado principalmente pela composição da solução sólida rica neste elemento, uma vez que esta é a fração volumétrica predominante na liga. Este potencial é influenciado pela composição química e as características microestruturais da liga. Conforme observado por Brown et al. [38], elementos de liga em solução sólida afetam o potencial da liga enquanto estes permanecem em solução. Com a formação de segundas fases, não são observadas variações significativas de potencial.

Como a maioria das ligas de Al apresentam diferentes elementos de ligas, esses elementos, quando em solução sólida, apresentam contribuições que se somam no valor de E_{corr} , Figura 4. O valor do E_{corr} também pode variar com o tipo de processamento mecânico e tratamentos térmicos aos quais as ligas são submetidas.

Figura 4 - Efeito dos principais elementos de liga no potencial de corrosão da liga de Al. Os potenciais são para soluções de ligas binárias de alta pureza tratadas termicamente.

Fonte: Adaptado de [38]

A corrosão do Al na região passiva é possível, mas ocorre de forma localizada e, geralmente, se manifesta na forma de pites. Para que um metal passivo sofra corrosão localizada, o potencial de pite (E_{pite}) deve ser atingido. Por exemplo, quando o Al é exposto a meios neutros e deaerados contendo íons cloreto (Cl^-), em potenciais abaixo de E_{pite} , em que a camada de óxido pode manter sua integridade, a corrosão é lenta e uniforme. Próximo ao E_{pite} , entretanto, a densidade de corrente aumenta com o potencial, até que ocorra a ruptura do óxido nas regiões frágeis da camada barreira. Se esse óxido não conseguir se regenerar, a corrosão localizada se desenvolve. Somente se a reação catódica for forte o suficiente para polarizar o metal até o seu potencial de pite, o fluxo de corrente será significativo para o início da corrosão por pite [36].

De modo geral, as ligas de Al são suscetíveis a diferentes tipos de corrosão como: corrosão por pite, corrosão intergranular (IGC), esfoliação e corrosão sob tensão [39–42]. Adições de Li a essas ligas aumentam a susceptibilidade à corrosão. Entretanto, segundo Moran et al. [43] a presença de Li por si só não

é prejudicial à resistência à corrosão. Segundo os autores, a presença de fases metaestáveis ou em equilíbrio, contendo Mg e Cu, são as grandes responsáveis pela susceptibilidade das ligas Al-Li à corrosão localizada. A formação de segundas fases, como $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ e T1 (Al_2CuLi), tem sido descrita como a principal causa da corrosão localizada nessas ligas [44–48].

O mecanismo de dissolução do Al em meios aerados e neutros [12], é dado por:

Cuja reação catódica principal é a reação de redução do oxigênio:

Portanto, pode ser expressa, como a reação global de troca de elétrons e hidrólise:

Onde: (1) tem-se aumento local do pH nas regiões catódicas, devido à reação de redução do oxigênio e; (2) tem-se a acidificação local do meio nos locais anódicos, onde ocorre a dissolução do metal.

Se o meio é alcalino a dissolução do Al pode ser descrito pelas equações abaixo. As reações também ocorrem na interface óxido/hidróxido [37] e, neste caso, a dissolução do Al compete com a recombinação do hidrogênio.

Independente do meio em que está imerso, as reações são controladas pelas propriedades da camada de óxido/hidróxido na superfície do material. A composição dessa camada é uma mistura de óxidos/hidróxidos como $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH e Al_2O_3 . É considerado que essa camada está em estado de equilíbrio entre dissolução e formação. Ela é caracterizada por suas propriedades protetoras limitadas, uma vez que é amorfa e porosa [14,37,49]. Essas características são responsáveis pela baixa resistência à corrosão localizada das ligas de Al em meios corrosivos [14,37,49].

A dissolução catódica tem um papel importante no mecanismo de corrosão localizada das ligas de Al [14,37]. Em soluções neutras, as reações catódicas são determinantes para o aumento da taxa de corrosão, devido ao aumento do pH resultante destas reações. Além disso, o acoplamento galvânico da matriz com metais mais reativos como, por exemplo, o magnésio (Mg), ou da matriz com partículas intermetálicas catódicas [37,49] também favorecem o processo de dissolução.

Quando o Al é exposto a soluções aeradas contendo íons Cl^- a corrosão localizada é favorecida. Na presença de oxigênio, o metal é polarizado ao seu potencial de pite. Na falta de oxigênio dissolvido (soluções deaeradas) ou de outro reagente catódico, este não corrói, pois não sofre polarização e, portanto, o E_{pite} não é atingido. Segundo a literatura [50–52], o mecanismo de dissolução do Al em meios contendo íons Cl^- segue as seguintes etapas: (1) adsorção de íons Cl^- ; (2) formação de produtos solúveis e intermediários complexos; (3) formação de uma camada de óxido fina; (4) ataque do metal. Da mesma forma que o Al, as ligas Al-Cu-Li são susceptíveis à corrosão localizada, esfoliação, corrosão intergranular, etc. Na Tabela 3, mostra-se uma breve descrição dos mecanismos de corrosão encontrados na literatura para estas ligas.

Tabela 3 - Mecanismos de corrosão encontrados na literatura para estas ligas Al-Cu-Li.

Mecanismo	Fases associadas	Características	Referências
Corrosão localizada	Partículas micrométricas ricas em Cu	Função do pH; favorecida em soluções neutras; os diferentes potenciais eletroquímicos dos precipitados em relação à matriz levam a formação de micropilhas; no caso de partículas com baixo teor de Cu o mecanismo se inicia no entorno da partícula; para partículas com alto teor de Cu o mecanismo se inicia com a dissolução preferencial do Li e Al contidos nestas partículas, seguido do ataque no entorno da partícula remanescente ricas em Cu.	[23,53]
Corrosão localizada severa (CLS)	T1 (Al ₂ CuLi)	Caracterizada por anéis de produtos de corrosão e evolução do gás hidrogênio nos locais de ataque; propagação através dos contornos de grão/subgrão; dissolução do Al e Li presentes na fase T1, levando à formação de partículas remanescentes ricas em Cu que atuam como cátodos e conduzem a dissolução anódica da matriz no entorno; a camada enriquecida em Cu e as nanopartículas de Cu depositadas derivadas da matriz de liga corroída proporcionam locais catódicos adicionais.	[18,53–55]
Corrosão intergranular	T1 (Al ₂ CuLi) δ' (Al ₃ Li) PFZ	Função do pH; a alta taxa de corrosão é observada em soluções alcalinas/ácidas; deposição de Cu próximo aos contornos de grão/subgrãos devido à presença de partículas de alto teor de Cu; formação de pares galvânicos entre T1, δ' e PFZ.	[56–60]
Esfoliação	T1 (Al ₂ CuLi) δ' (Al ₃ Li) PFZ	Função da taxa de deformação; a superfície paralela à direção de deformação é mais suscetível à esfoliação; formação de pares galvânicos entre T1 / δ' e PFZ; a magnitude da força que causa esfoliação está diretamente relacionada à forma do grão.	[57,59,61]

3.2 Soldagem por fricção e mistura (FSW)

A soldagem por fricção e mistura (*friction stir welding* - FSW) permite a fabricação de peças de Al soldadas com propriedades mecânicas superiores em relação aos processos convencionais de soldagem [5–7,10,11,62].

O procedimento é caracterizado pela inserção de uma ferramenta rotativa não consumível com um pino e ombro, que atravessa o material a ser soldado, Figura 5.

Figura 5 - Desenho esquemático do processo de soldagem por fricção e mistura (FSW).

Fonte: Adaptado de [5].

As principais funções da ferramenta são: (a) aquecimento da peça a ser soldada, e (b) mistura do material para produzir a junta soldada (JS). O aquecimento é uma consequência do atrito entre a peça/ferramenta e a deformação plástica. O lado da JS, cuja direção de rotação coincide com a direção de avanço do equipamento, é conhecido como lado de avanço (LA). Já o lado, cuja direção de rotação é oposta à direção de avanço da ferramenta, é conhecido como lado de retrocesso (LR) [5–7,11,62].

3.2.1 Microestrutura das ligas de Al-Cu-Li soldadas por FSW

A intensa deformação plástica e a exposição às altas temperaturas atingidas na JS e zonas próximas, durante o processo de soldagem FSW, resultam em recristalização, nucleação de discordâncias, desenvolvimento de textura, precipitação, dissolução, crescimento de grãos e superenvelhecimento. Baseadas nessas modificações microestruturais, diferentes zonas podem ser identificadas no material soldado, a saber: metal base (MB), zona misturada (ZM), zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA), Figura 6 [5–7,10,63].

Figura 6 - Macrografia mostrando as diferentes regiões de soldagem obtidas por fricção e mistura (FSW).

Fonte: Adaptado de [5].

A ZM caracteriza-se pelo intenso aquecimento e deformação plástica que favorece uma microestrutura de grãos finos e recristalizados e, portanto, baixa densidade de discordâncias. Na ZTMA, os grãos são alongados apresentam alta taxa de deformação. A dissolução de algumas partículas e a alta densidade de subgrãos, também são observadas nessa região. A forma dos grãos na ZTA é similar à do MB, pois apesar desta zona experimentar diferentes ciclos térmicos, as temperaturas atingidas não são suficientes para que a morfologia dos grãos seja alterada. A ZTA é caracterizada pela presença de precipitados grosseiros e PFZ. Por fim, o MB também experimenta um ciclo térmico, entretanto este não é suficiente para alterar sua microestrutura ou propriedades [5,7,10].

Uma breve descrição das características microestruturais observadas nas ligas Al-Cu-Li soldadas por FSW é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Características microestruturais observadas em ligas de Al-Cu-Li soldadas por FSW.

Liga	Zona	Fases presentes	Descrição	Ref.
2198-T8	ZM	δ' , β' , α , T1, TB	Grãos equiaxiais e finos; os precipitados aparecem em formatos mais arredondados e muito mais finos em comparação com a ZTA; dissolução da fase T1; a fase T1 pode apresentar comprimentos menores; distribuição da fase T1 é bem espaçada; PFZ larga.	[47-50]
	ZTMA	T1, δ' , β' , α , θ'	Grãos alongados e curvados na direção de rotação; redução da densidade de fase T1; redução no comprimento da fase T1; precipitados alongados e dispersos no interior dos grãos; a interface entre a ZM e a ZTMA no LA da solda é muito mais estreita do que no LR.	
	ZTA	T1, δ' , θ' , β' , α	Grãos alongados grosseiros com a mesma forma do MB; redução da densidade de fase T1; partículas em formato arredondado e uniformemente distribuídas no interior dos grãos e seus contornos; superenvelhecimento.	
2195	ZM	TB, δ'/β , zonas GP, α , Ω	Grãos recristalizados; discordâncias em hélice; alta densidade de discordâncias em relação ao MB; precipitados arredondados com diferentes orientações; muitos contornos de grãos de baixo ângulo.	[8-10]
	ZTMA	T1, δ'/β' , α , Zonas GP	Contornos de subgrãos grosseiros; PFZ; redução na densidade de fases T1 e θ' .	
	ZTA (1,75 mm)	T1, θ' , α	Fases T1 e θ' grosseiras; a fase T1 não está homogeneamente distribuída; superenvelhecimento da fase T1; envelhecimento natural das zonas GP (Guinier-Preston) e δ' ; dissolução completa da fase θ' .	
	ZTA (3,5 mm)	T1, β' , θ'	Fase θ' grosseira ocasionalmente presente.	
2199-T8E74	ZM	T2	Pequenos grãos equiaxiais com contornos de alto ângulo; dissolução da fase T1 e δ' ; fase T2 remanescente dispersa nos contornos de grãos; dissolução quase completa das fases e pouca reprecipitação.	[63]
	ZTMA	T1	Transição abrupta para a ZM no LA, os grãos alongados pela ação da ferramenta no limite da ZM; transição difusa e gradual no LR; grau de deformação menos severo no LR quando comparado com o LA; os grãos são deformados no sentido oposto, para cima, pela ação da ferramenta no LA; dissolução de fase δ' e quantidade de T1 muito reduzida.	
	ZTA	T1	Fase T1 com aparência semelhante à do MB; fase δ' ausente, pelos padrões de difração.	

3.2.2 Comportamento em corrosão das ligas Al soldadas por FSW

Como citado, os diferentes ciclos térmicos e a deformação sofrida durante o processo de soldagem por FSW modificam a microestrutura das diferentes zonas soldadas. Portanto, diferentes respostas eletroquímicas são esperadas para cada zona.

As relações entre os mecanismos de corrosão e a microestrutura de ligas de Al vêm sendo reportadas na literatura [44,45,65,66]. Na Tabela 5 é apresentado breve resumo da relação entre microestrutura e mecanismos de corrosão para essas ligas [47].

Tabela 5 - Relação entre microestrutura e os diferentes mecanismos de corrosão.

Zona	Microestrutura	Mecanismo de Corrosão
MB	Precipitados endurecedores.	Corrosão por pite
	Pequenas fases nos contornos de grãos; PFZ estreitas.	Corrosão intergranular
ZTA	Precipitados intragranulares grosseiros; Fases grosseiras nos contornos de grão; PFZ largas.	Precipitados grosseiros intragranulares Corrosão intergranular
ZTMA	Precipitados e fases de tamanhos variados	Corrosão intergranular Corrosão por pite
ZM	Ausência de fases intragranulares e PFZ, com exceção de algumas ligas.	Corrosão intergranular Corrosão por pite

Fonte: Adaptado de [7]

Parâmetros de soldagem como perfil do pino da ferramenta, velocidade de rotação, velocidade de soldagem e força axial, influenciam o comportamento em corrosão das ligas de Al soldadas por FSW [54].

A influência da geometria do pino na microestrutura e comportamento em corrosão da ZM da liga 2219 (Al-Cu) soldada por FSW foi estudada por Rao et al. [68]. Os perfis cônicos: quadrado, triangular, pentagônico e hexagônico foram avaliados e, observou-se a dependência do pico de temperatura na região adjacente ao pino rotativo com o seu respectivo perfil. Como consequência, variações microestruturais foram obtidas modificando a resistência à corrosão nesta região. Os autores também observaram que a

resistência à corrosão por pites foi maior para a ferramenta com perfil hexagonal em comparação aos demais perfis analisados. Em outro trabalho [69], o efeito da geometria da ferramenta sobre a microestrutura e resistência à corrosão por pite da liga 2219 foi avaliado. Dois perfis, cônico e triangular, foram estudados. De acordo com os autores, a resistência à corrosão por pite foi maior para a ferramenta de perfil triangular. O resultado foi atribuído ao fluxo do material e à dissolução de fases endurecedoras nas diferentes zonas de soldagem. A maior geração de calor durante o processo FSW foi obtida usando ferramenta de perfil triangular. Sendo, portanto, esta a razão para a maior dissolução dos precipitados endurecedores na ZM e a presença de precipitados grosseiros na ZTMA.

Elatharasan et al. [70] observaram maior suscetibilidade à corrosão intergranular na ZTA da liga 7075. Além disso, observaram que a resistência à corrosão diminuiu com o aumento da velocidade de avanço da ferramenta, quando a rotação foi mantida constante. Entretanto, quando a velocidade de avanço é mantida constante, a resistência à corrosão diminui com a diminuição na velocidade de rotação.

A influência dos parâmetros do processo de soldagem na susceptibilidade à corrosão da liga 6061-T6 também foi avaliada por Hiralal e Soman [71]. Segundo os autores, a maior resistência à corrosão na região da solda em relação ao MB é atribuída aos precipitados catódicos presentes no MB da liga 6061-T6 que favorecem a dissolução da matriz no seu entorno. Como, durante o processo de soldagem, apenas os precipitados grosseiros puderam nuclear e crescer, a presença de precipitados finos na ZM apoia a formação e preservação do filme passivo nessa região.

Bousquet, Poulon-Quintin et al. [72], estudaram a soldagem de ligas convencionais, como a 2024-T3. Segundo os autores, a ZTA próxima a TMAZ foi a zona mais susceptível à corrosão intergranular. Esta zona apresentou um alto gradiente de microdureza e um potencial mais eletronegativo associado à presença de inúmeros locais anódicos homogêneos. Esses locais foram

associados à fase S'. Além disso, observaram que o ataque é potencializado pelo acoplamento macrogalvânico entre o MB e a JS.

De acordo com Sharma et al. [73], a ZTA da liga 7039 é mais suscetível à corrosão do que a ZM, ZTMA e o MB. Os autores atribuíram à ZTA as maiores densidades de corrente, sendo o MB a segunda zona com as maiores correntes.

Proton et al. [74] avaliaram a resistência à corrosão da liga 2050 soldada por FSW e observaram que a região da ZM é susceptível à corrosão intergranular e intragranular. Os autores atribuíram esse comportamento às heterogeneidades microestruturais como: variações no tamanho de grão, textura, composição química, precipitados inter/intragranulares e defeitos de soldagem como os “anéis de cebola”.

Corral et al. [75] compararam o comportamento frente à corrosão das ligas 2024 e 2095 soldadas por FSW. As curvas de polarização mostraram que as zonas de soldagem e MB de ambas as ligas apresentaram densidades de correntes e potenciais de corrosão similares. Além disso, após 25 dias de imersão, ambas as ligas exibiram corrosão localizada tanto no MB como nas zonas afetadas pelo processo.

Astarita et al. [76] estudaram o comportamento de corrosão sobtensão (*stress corrosion cracking* - SCC) de soldas similares de diferentes ligas de Al (2024-T3, 2139-T3, 2198-T3 e 6056-T4). Os resultados mostraram que todas as JS's apresentaram susceptibilidade à corrosão por pite distribuída uniformemente sobre a superfície.

Zhang et al. [77] estudaram o comportamento frente à corrosão da liga Al-Cu-Li soldada 2A97-T3. Segundo os autores, o processo de soldagem aumentou a densidade de fase T1 na ZTMA tornando-a suscetível à corrosão localizada e esta se desenvolveu a partir dos contornos de grão de alto ângulo.

O comportamento da liga 2050 soldada por FSW em corrosão sob tensão foi avaliado por Dhondt et al. [78]. Segundo os autores, existe uma relação entre as heterogeneidades microestruturais induzidas pelo processo de soldagem, variações de deformação locais e a iniciação e propagação de trincas.

3.3 Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo de corrosão de ligas Al-Cu-Li

3.3.1 Técnicas eletroquímicas convencionais

A corrosão é um processo termodinamicamente espontâneo em que o metal tende a retornar ao seu estado de menor energia, ao interagir com agentes oxidantes do meio. Os mecanismos de corrosão em presença de meios aquosos são de natureza eletroquímica e, portanto, podem ser estudados por técnicas eletroquímicas. As técnicas eletroquímicas convencionais, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS), técnicas de polarização, anódica ou catódica e medidas de potencial de circuito aberto (*open circuit potential* - OCP) em função do tempo de contato com o meio corrosivo têm sido muito utilizadas no estudo de corrosão [47,50-52, 75-83]. Essas técnicas são muito úteis nos estudos de corrosão uniforme. Nos casos de corrosão localizada, todavia, as técnicas convencionais têm limitações, pois a densidade de corrente não é uniforme ao longo do material. Portanto, as técnicas eletroquímicas locais são mais adequadas para avaliação do comportamento frente à corrosão de materiais susceptíveis à corrosão localizada.

As ligas de Al são altamente susceptíveis à corrosão localizada. Entretanto, técnicas eletroquímicas convencionais têm sido citadas na literatura como vantajosas no estudo dessas ligas. Essas técnicas permitem caracterizar as propriedades da camada de óxido bem como sua degradação em meios agressivos, acoplamentos galvânicos e efeitos de processamentos mecânicos e térmicos no comportamento em corrosão desses materiais.

Na Tabela 6 são apresentadas algumas técnicas eletroquímicas convencionais utilizadas no estudo de ligas de Al-Cu-Li.

Tabela 6 - Aplicação de diferentes técnicas eletroquímicas no estudo de ligas Al-Cu-Li.

Técnica	Aplicação	Referência
Técnicas de Polarização	Utilizada no estudo da influência do pH na corrosão de ligas de Al.	[58]
	Estudo da corrosão localizada e intergranular em ligas Al-Cu-Li submetida a diferentes tratamentos térmicos.	[53,56,79–81]
	Influência de diferentes tratamentos térmicos.	[82]
	Caracterização da corrosão sob tensão de ligas Al-Cu-Li.	[83]
	Influência de diferentes tratamentos termomecânicos na susceptibilidade e propagação da corrosão localizada em ligas de Al-Cu-Li.	[54]
	Influência do Li na formação do filme passivo em ligas de Al.	[84]
	Influência do tempo de envelhecimento na susceptibilidade a esfoliação de ligas Al-Cu-Li.	[57]
	Efeito da adição de Mg na corrosão por pite.	[43]
	Acompanhamento com o tempo de imersão da taxa de corrosão em diferentes eletrólitos e identificação das regiões de comportamento passivo/ativo.	[48]
	Comparação do comportamento em corrosão de uma liga Al-Cu-Li similar soldada por FSW e seu MB.	[75,85]
Potencial de circuito aberto (OCP)	Influência de diferentes tratamentos termomecânicos na susceptibilidade e propagação da corrosão localizada em ligas de Al-Cu-Li.	[54]
	Influência do envelhecimento artificial no comportamento em corrosão de ligas Al-Cu-Li.	[80]
	Influência do tipo de corrosão no do potencial local das diferentes zonas de soldagem FSW de ligas Al-Cu-Li.	[72]
	Heterogeneidades no comportamento de corrosão entre o topo e a base da ZM.	[74]
Corrente vs. Tempo	Avaliação de acoplamento galvânico.	[53,86]
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	Efeito de diferentes técnicas de envelhecimento na resposta eletroquímica de ligas Al-Cu-Li imersas na solução EXCO (<i>Constant Immersion Exfoliation Corrosion</i>).	[59]
	Evolução dos parâmetros eletroquímicos durante a imersão contínua em NaCl de amostras de ligas Al-Cu-Li como recebida pelo fabricante e tratada termicamente.	[26]
	Proposição dos mecanismos de corrosão por meio de circuitos equivalentes de diferentes ligas Al-Li imersas em diferentes eletrólitos.	[48]
	Avaliação da susceptibilidade à corrosão de ligas de Al-Cu-Li em diferentes condições de envelhecimento.	[60]

3.3.2 Técnicas Eletroquímicas Locais

As técnicas eletroquímicas locais têm se mostrado muito úteis nos estudos de materiais que sofrem corrosão de forma heterogênea e no efeito do acoplamento galvânico de materiais dissimilares.

Lacroix et al. [87], utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica local (*local electrochemical impedance spectroscopy* – LEIS) no estudo de possíveis acoplamentos galvânicos entre matriz e fase S (Al_2CuMg) adotando modelos idealizados entre Al-Cu e Al-Cu-Mg. A utilização da técnica permitiu diferenciar os mecanismos de corrosão das diferentes ligas, quando essas estão acopladas ou não. Além de mostrar que o espectro de impedância local da fase Al-Cu-Mg apresenta valores de impedância ligeiramente inferiores aos do acoplamento Al-Cu/Al-Cu-Mg. Os espectros de impedância local relativos à liga Al-Cu mostraram comportamento capacitivo com duas constantes de tempo atribuídas à reação de redução de oxigênio (processo de transferência de carga e difusão), próximo à interface do acoplamento. Foi também indicado que a liga Al-Cu atuou como cátodo próximo ao acoplamento. Entretanto, quando as medições foram realizadas longe da interface, a resposta de impedância foi similar ao observado quando a liga foi analisada isoladamente.

Sidane et al. [88], observaram variações na cinética eletroquímica da camada passiva devido ao acoplamento galvânico nas interfaces das diferentes zonas de soldagem das ligas dissimilares 2050/7449 soldadas por FSW utilizando técnicas eletroquímicas locais, como microscopia eletroquímica de varredura (*scanning electrochemical microscopy* – SECM) e LEIS.

O acoplamento galvânico entre ligas dissimilares, 7050/2024, soldadas por FSW também foi estudado por Bertoncello et al. [89] utilizando a técnica de varredura do eletrodo vibratório (*scanning vibrating electrode technique*–SVET). Segundo os autores, o processo de soldagem por FSW reduziu o potencial de repassivação da liga 7050, enquanto o potencial de pite permaneceu inalterado. Exposições prolongadas mostraram suscetibilidade da ZM à corrosão localizada, particularmente na interface 7050/2024, e suscetibilidade à corrosão intergranular na ZTA da liga 2024.

De Abreu et al. [12], avaliaram o efeito do acoplamento galvânico em ligas dissimilares, 7475/2024, utilizando LEIS. Por meio desta técnica, os autores

observaram o desenvolvimento de acoplamento galvânico nas primeiras horas de exposição ao meio corrosivo, cujo efeito variou em função do tempo de ensaio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Um resumo gráfico de todos os métodos utilizados neste trabalho é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Resumo gráfico das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Fonte: autor da tese.

4.1 Materiais

4.1.1 Ligas de Alumínio

Neste trabalho, foi utilizada a liga 2098-T351 fornecida na forma de placas com espessura de 3 mm. Para fins de comparação da resistência à corrosão e resposta eletroquímica, a liga 2024-T3 também foi utilizada. A composição química, das ligas utilizadas neste trabalho, é apresentada na Tabela 7. Uma breve descrição das condições de têmpera nas quais essas ligas foram fabricadas também é mostrada na Tabela 8.

Tabela 7 - Composição química por espectrometria de emissão óptica com plasma (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* - ICP-OES) das diferentes ligas de Al-Li-Cu em porcentagem em massa.

	Al	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Fe	Si	Zn	Mn	Cu/Li
2024-T3	93,5	4,2	-	1,6	-	-	0,20	0,10	0,20	0,40	-
2098-T351	94,5	3,4	1,0	0,3	0,3	0,4	0,04	0,05	0,02	0,003	3,4

Fonte: autor da tese.

Tabela 8 - Descrição dos tratamentos termomecânicos das ligas utilizadas neste trabalho.

Têmpera	Descrição
T3	(1) Tratamento térmico de solubilização; (2) trabalho a frio; (3) envelhecimento natural.
T351	(1) Tratamento térmico de solubilização; (2) alívio de tensões por estiramento (3) envelhecimento natural.

Fonte: autor da tese.

4.1.2 Soluções

Na Tabela 9, é apresentada a composição das soluções utilizadas em cada um dos ensaios descritos neste trabalho. A maioria dos ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando soluções de baixa agressividade, especificamente, $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Entretanto, ensaios utilizando uma solução de baixa agressividade contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl permitiu uma melhor correlação entre a resposta eletroquímica das ligas 2024-T3 e 2098-T351 e as características da superfície após o ensaio.

Tabela 9 - Resumo das soluções utilizadas neste trabalho de acordo com o ensaio realizado.

	Ensaio	Solução
Caracterização Microestrutural	Microscopia ótica	2 % HF e 25 % HNO_3 em água destilada
Ensaio de avaliação da resistência à corrosão	Ensaio de imersão	$0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl
	Susceptibilidade a esfoliação (ASTM G34)	57 g de NaCl + 10 mL de H_2O_2 (30 %) diluídos em 1L de H_2O
	Susceptibilidade a corrosão intergranular (ASTM G110)	234 g de NaCl + 50 g de KNO_3 + 6,3 mL de HNO_3 diluídos em 1 L de água.
	Ensaio eletroquímico	$0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 + $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl
	Ensaio de visualização em gel de ágar	3,5 g de NaCl + 3 g de ágar + 7 mL de indicador universal diluídos em 100 mL de H_2O aquecidos a 100°C .

Fonte: autor da tese.

4.2 Métodos

4.2.1 Soldagem por fricção e mistura

O processo de soldagem por fricção e mistura (FSW) foi realizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano). Os parâmetros do processo utilizados foram: velocidade de rotação de 700 rpm em sentido anti-horário, velocidade transversa de 300 mm/min e carga na faixa de 8 kN a 15 kN. Foi utilizada uma ferramenta de aço H13 com ombro de 16 mm de diâmetro e pino ajustável de 3,2 mm de comprimento. Os termopares foram soldados sob a placa, a distâncias de 6 mm, 9 mm e 12 mm do centro da junta soldada (JS) para obter o perfil térmico e realização das simulações. A Figura 8(a) ilustra a configuração de termopares adotada durante o processo.

Simulações térmicas foram realizadas usando o *software* de elementos finitos COMSOL v 5.2 [90]. Os fenômenos físicos na soldagem, como transferência de calor por condução e radiação, foram considerados. O modelo contou com 86009 elementos. A condutividade térmica e o calor específico da liga 2024 foram utilizados como referências no banco de dados COMSOL, uma vez que os dados para a liga 2098-T351 não estão disponíveis. Os dados de temperatura obtidos pelos termopares soldados foram utilizados como dados de entrada para a calibração do modelo termomecânico. Uma imagem do aparato de soldagem é mostrada na Figura 8(b). Devido ao sentido de soldagem anti-horário, os lados de avanço (LA) e de retrocesso (LR) estão localizados conforme mostrado na Figura 8(c).

Figura 8 - (a) Diagrama esquemático da configuração dos termopares durante o processo de soldagem FSW; (b) aparato do processo; (c) chapa soldada onde são identificados os diferentes lados de soldagem: retrocesso (LR) e avanço (LA) além das direções de soldagem e rotação.

Fonte: autor da tese.

4.2.2 Preparação das amostras

As superfícies de algumas amostras das ligas de alumínio usadas neste estudo foram preparadas conforme técnicas metalográficas que consistiram em: polimento mecânico com lixas de carbeto de silício (SiC) em diferentes gramaturas (#320, #500, #800, #1200, #2500, #4000) e polimento com suspensão de diamante de 3 μm e 1 μm . Entretanto, dependendo do ensaio realizado, diferentes acabamentos de superfície foram utilizados, conforme resumido na Tabela 10. A razão da escolha do tipo de acabamento será descrita adiante na discussão dos resultados.

Tabela 10 - Condições de acabamento das amostras segundo o ensaio realizado

Ensaio	Acabamento das superfícies analisadas
Imersão	Superfície como recebida (CR) Acabamento em pano de 1 μm
ASTM-G110	Superfície decapada conforme a norma
ASTM-G34	Superfície como recebida (CR)
Ensaio eletroquímicos convencionais	Superfície como recebida (CR) Acabamento em pano de 1 μm Acabamento em lixa de #4000
Ensaio eletroquímicos locais	Superfície como recebida (CR) Acabamento em pano de 1 μm
Ensaio de microdureza	Acabamento em pano de 1 μm
Ensaio de DSC	Acabamento em lixa de #4000
Ensaio de XPS	Superfície como recebida (CR) Acabamento em pano de 1 μm
Caracterização por MO e SEM	Superfície como recebida (CR) Acabamento em pano de 1 μm

Fonte: autor da tese.

4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A composição química das superfícies das ligas 2098-T351 e 2024-T3 foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) usando um espectrômetro ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha⁺ pertencente à Central Multiusuários (CEM) localizada na Universidade Federal do ABC (UFABC). O feixe foi produzido por uma fonte monocromática de radiação Al-K α . O diâmetro do feixe foi de 400 μm e a pressão da câmara de análise foi de aproximadamente 10^{-7} Pa. A escala de energia de ligação foi calibrada em relação ao pico de carbono (C1s) a 284,8 eV.

4.2.4 Caracterização por microscopia Ótica (MO)

Foi utilizada uma câmera LEICA DMLM acoplada a microscópio ótico pertencente ao Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores (LabERP) do Centro de Caracterização e Tecnologia de Materiais (CCTM) localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As amostras foram preparadas conforme técnicas metalográficas descritas anteriormente. Para revelar a microestrutura, foi utilizada uma solução de ataque contendo 25 % de HNO₃ e 3 % de HF em água deionizada.

4.2.5 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* – SEM) foram obtidas em diferentes equipamentos, conforme a disponibilidade e grau de sensibilidade necessário para as análises. A superfície das amostras foi preparada conforme descrito na Tabela 10. A descrição de cada um dos equipamentos utilizados é dada a seguir:

- Microscópio eletrônico de varredura de bancada Hitachi modelo TM3000 pertencente ao CCTM (IPEN);
- Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (SEM-FEG) Jeol JSM-6701F e EDS acoplado. Limite de detecção da ordem de 1 % (m/m) e penetração de feixe e resolução lateral da ordem de 1 μm a 3 μm pertencente ao CCTM (IPEN);
- Microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6010L A equipado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS) pertencente ao Departamento de Engenharia Mecatrônica da Universidade de São Paulo (PMR/USP).

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy* – TEM) foram obtidas utilizando discos de 3 mm de diâmetro, como mostrado na Figura 9. Foi realizado polimento eletrolítico em solução composta de ácido nítrico a 20 % em metanol, a 25 V e a -30 °C, antes da aquisição de imagens utilizando o equipamento TenuPol. As imagens foram obtidas em equipamento Jeol 2100 com filamento LaB6, pertencente ao LNNano. Algumas amostras do metal base (MB) foram investigadas utilizando um microscópio Jeol 2100F com filamento FEG de alta resolução. Devido à exigência de orientar as amostras em diferentes eixos cristalográficos para a caracterização das diferentes fases presentes, também foi utilizado o microscópio Jeol 2100 LaB6 TEM equipado com peça para inclinações elevadas. Os padrões de difração de elétrons (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) foram obtidos

com uma câmera Gatan ES500W; as imagens foram adquiridas usando uma câmera TVIPS F416 4K x 4K e, para a inclinação da amostra, foi utilizado o suporte de inclinação dupla, Jeol EM 31630. Todos os reflexos fracos relacionados aos reticulados anormais sobrepostos ao reticulado normal (“*superlattice*”) nos padrões SAED foram aprimorados usando o *plugin* DiffTools [35] em *software* de micrografia digital. As amostras foram denominadas como ZM (no centro da JS); ZTMA/ZTA do lado de avanço (LA) e de retrocesso (LR), a 6 mm do centro da JS; ZTA (LA) e ZTA (LR), a 12 mm do centro da JS. As amostras de MB foram obtidas de amostra da liga 2098-T351 não soldada.

Figura 9 - Diagrama esquemático das áreas observadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Fonte: autor da tese.

4.2.7 Microdureza Vickers

O perfil de microdureza da superfície da amostra soldada foi obtido usando um microdurômetro Knoop/Vickers Tukon 1202 Wilson Hardness Tester do Laboratório de Metalografia do *Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)* pertencente ao *Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT – França)*. A amostra foi embutida em resina de embutimento a frio para evitar possíveis modificações microestruturais pela utilização do embutimento a quente e, em seguida, foi preparada conforme descrito na Tabela 10. O ensaio foi realizado com uma carga de 0,2 HV (200 gf) por 10 s com passos de 0,2 mm. Três linhas de medidas foram obtidas na

superfície, e a média das medidas foi estimada. A mesma metodologia foi utilizada para as amostras do MB.

4.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Medidas de calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry* – DSC) foram obtidas em atmosfera de nitrogênio (99,999% em massa) utilizando equipamento 822 Mettler Toledo pertencente ao Laboratório de corrosão em altas temperaturas localizado no CCTM/IPEN. As amostras foram cortadas nas dimensões de 3 mm x 3 mm x 1 mm, com massa entorno de 20 mg e 30 mg, e preparadas conforme descrito na Tabela 10. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C / min e a faixa de temperatura avaliada foi entre 50 °C e 550 °C. As amostras utilizadas para medidas de DSC foram removidas de diferentes regiões da amostra soldada, conforme indicado na Figura 10 por números. Amostras da liga não soldada também foram analisadas por DSC.

Figura 10 - Diagrama esquemático das áreas ao longo da amostra 2098-T351 soldada por FSW analisadas por DSC.

Fonte: autor da tese.

4.2.9 Perfilometria ótica 3D (PO)

Imagens em 3D e perfis em linha de profundidade da superfície das diferentes amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas utilizando o perfilômetro óptico ZYGO's ZeGage™ pertencente à Central de Multiusuários do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN.

4.2.10 Ensaios de Imersão

Ensaios de imersão foram realizados em solução com $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. A evolução do processo de corrosão foi monitorada por microscopia ótica e eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas conforme descrito na Tabela 10. Os ensaios foram realizados em meio naturalmente aerado a temperatura ambiente (22 ± 2) °C com as amostras sendo removidas da solução (após diferentes tempos), enxaguadas com água deionizada e secadas para, em seguida, serem observadas por microscopia.

4.2.11 Suscetibilidade à Esfoliação (ASTM G34)

O ensaio de suscetibilidade à esfoliação foi realizado segundo a prática ASTM G34. Antes do ensaio, as amostras foram limpas em álcool isopropílico durante 10 min no ultrassom. Após preparação da superfície, as amostras foram imersas durante 48 h na solução de ensaio de EXCO (*Constant Immersion Exfoliation Corrosion*) composta por 234 g de NaCl, 10 g de KNO_3 e 6 mL de HNO_3 em água deionizada até completar 1 L de solução. A relação volume/área da solução de ensaio utilizada foi de 30 mL cm^{-2} . A superfície das amostras foi observada após ensaio por MO e SEM.

4.2.12 Suscetibilidade à Corrosão Intergranular (ASTM G110)

O ensaio de suscetibilidade à corrosão intergranular foi realizado segundo a norma ASTM G110-92. Antes da imersão, a superfície da amostra foi preparada segundo as seguintes etapas: (1) imersão durante 1 min em solução composta por 945 mL de água deionizada, 50 mL de HNO_3 (70 %) e 5 mL de ácido fluorídrico; (2) enxague em água deionizada; (3) imersão durante 1 min em HNO_3 concentrado (70 %); (4) enxague em água deionizada e (5) secagem sob fluxo de ar quente. Em seguida, as amostras foram imersas na solução de ensaio, durante 6 h, composta por 1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H_2O_2 . A relação volume/área utilizada foi de 5 mL cm^{-2} . A superfície foi observada após ensaio por MO e SEM.

4.2.13 Técnica de visualização em gel de ágar-ágar

O ensaio de visualização em gel de ágar-ágar [11,12] foi empregado para detectar a susceptibilidade à corrosão localizada da liga de alumínio estudada através de alterações locais no pH do gel. O gel foi preparado a partir de uma mistura de 3 g de ágar-ágar, 7 mL de indicador universal e 100 mL de uma solução $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. Esta solução foi aquecida a 100°C . Em seguida, o gel foi vertido sobre as superfícies das amostras. As amostras foram preparadas conforme descrito na Tabela 10 e suas bordas foram cobertas com cera de abelha. As mudanças na coloração do gel, devido às alterações de pH, foram registradas em função do tempo e utilizadas para identificar as regiões anódicas e catódicas na superfície das amostras.

4.2.14 Técnicas eletroquímicas convencionais

Os ensaios segundo técnicas eletroquímicas convencionais foram realizados utilizando potenciostato AUTOLAB PGSTAT pertencente ao LabERP (CCTM/IPEN) controlado pelo software NOVA 2.2.3. Estes ensaios foram realizados a temperatura ambiente em célula eletroquímica composta de eletrodo de referencia de $\text{Ag/AgCl}_{\text{KCl sat}}$ e contra eletrodo de platina, Figura 11. As medidas foram obtidas em vários tempos de imersão e em diferentes eletrólitos, conforme descrito na Tabela 9. Amostras com diferentes acabamentos de superfície foram ensaiadas, conforme descrito na Tabela 10. A área exposta ao meio de ensaio foi 15 mm^2 sendo esta delimitada utilizando cera de abelha. As áreas ensaiadas da amostra soldada são ilustradas na Figura 12 e foram delimitadas com base na caracterização microestrutural da amostra soldada. Amostras da liga não soldada (MB) também foram ensaiadas.

Figura 11 - Célula eletroquímica utilizadas neste trabalho.

Fonte: autor da tese.

Figura 12 - Diagrama esquemático mostrando as regiões da amostra soldada por FSW analisadas pelas técnicas eletroquímicas convencionais.

Fonte: autor da tese.

Os ensaios eletroquímicos convencionais utilizados neste estudo foram: medidas de potencial de circuito aberto (OCP) por até 24h de imersão; curvas de polarização anódicas e catódicas obtidas separadamente, a partir do OCP até 0,6 V e -1,3 V, respectivamente com taxa de varredura de 1 mV/s e; espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), cuja análise foi realizada em um intervalo de frequência de 100 mHz (abaixo dessa frequência foram observados ruídos no sinal) a 100 kHz e 20 mV de amplitude e 10 pontos por década. As medidas de impedância foram realizadas no OCP para cada amostra. O ensaio foi realizado em diferentes eletrólitos, conforme Tabela 9.

4.2.15 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

Os ensaios de varredura com eletrodo vibratório (*scanning vibrating electrode technique* – SVET) foram realizados utilizando um equipamento *Applicable ElectronicsTM* controlado pelo *Automated Scanning Electrode Technique ASET 4,0 software* (*Science WaresTM*) pertencente ao LabERP (CCTM/IPEN). Sondas de Pt–Ir (*Microprobe, Inc.*) depositada com platina negra foram utilizadas como eletrodo vibratório. A sonda foi posicionada a uma altura de (50 ± 3) μm em relação à superfície das amostras, realizando movimentos vibratórios no plano perpendicular (Z) e paralelo (X) a esta superfície. A amplitude de vibração foi de 19 μm , com frequências de 174 Hz (X) e 73 Hz (Z). A varredura foi realizada sobre a superfície exposta obtendo mapas de 35 x 25 pontos. O intervalo de tempo entre a aquisição dos dados de densidade de corrente foi de 0,5 s. Todos os experimentos foram realizados em uma gaiola de Faraday a temperatura de (20 ± 2) °C. Uma fita adesiva e resina epóxi foram utilizadas como reservatório para o eletrólito. As experiências foram realizadas por 24 h de imersão contínua em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl. Os mapeamentos foram obtidos a cada 2 h sendo realizada simultaneamente a aquisição de imagens da superfície.

4.2.16 Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

Ensaio por microscopia eletroquímica de varredura (*scanning electrochemical microscopy* - SECM) foram realizados usando microscópio *Sensolytics GmbH Bochum* da CEM da UFABC. Os experimentos foram realizados em potencial de circuito aberto utilizando um arranjo experimental de três eletrodos, com ultra-micro-eletrodo de Pt (Tip) de 25 μm como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl_{KCl(sat)} como eletrodo de referência, e fio de platina como contra eletrodo. As medições foram feitas em alturas selecionadas acima da superfície da amostra. A altura de operação foi ajustada após obtenção das curvas de aproximação Z, com a ponta a 20 μm acima da superfície. As imagens SECM no modo de altura constante foram obtidas pela varredura da ponta Pt no plano XY registrando a corrente da ponta como uma função da localização da ponta.

Os experimentos foram realizados utilizando o modo de operação gerador/coletor (SG/TC). No modo SG/TC (*substrate-generation/ tip-collection*), a geração de H₂ na superfície da amostra, devido ao processo corrosivo, é detectada como uma reação de oxidação na ponta da sonda (Equação 7). Nesse caso, a ponta que varre a superfície da amostra é polarizada a 0,0 V vs. Ag/AgCl segundo o potencial de oxidação do H₂. O hidrogênio gasoso é então oxidado à H⁺ e a atividade do material é analisada em termos das correntes geradas pela reação da Equação 7.

4.2.17 Espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica local (*local electrochemical impedance spectroscopy* – LEIS) foi utilizada para medir a admitância da superfície da liga 2098-T351 imersa em solução com 0,005 mol L⁻¹ de NaCl. Os valores foram obtidos pela varredura da sonda nas direções X e Y. A área varrida foi de 3,0 mm x 3,0 mm. A sonda para LEIS é composta por um anel de platina e um micro-disco de platina com um diâmetro de aproximadamente 100 µm. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl_{KCl sat.} A sonda foi posicionada a altura de cerca de 100 µm, ajustada e monitorada com a ajuda de um sistema de TV com câmera de vídeo. Os ensaios foram realizados a uma frequência fixa de 10 Hz e amplitude de 10 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente são apresentadas as características microestruturais. Em seguida, o efeito do acabamento superficial sobre a resistência à corrosão da liga 2098-T351 foi avaliado. Posteriormente, a resistência à corrosão da liga 2098-T351 foi comparada com a resistência à corrosão da liga 2024-T3, cujo comportamento frente à corrosão é frequentemente estudado e reportado na literatura [14,40,72,91–97]. Finalmente, os efeitos do processo de soldagem por fricção e mistura (FSW) sobre a resistência à corrosão da liga 2098-T351 são apresentados.

5.1 Caracterização das ligas de alumínio

5.1.1 Caracterização da superfície das ligas de alumínio

Como mencionado, a liga 2098-T351 foi recebida na forma de chapas de 3 mm de espessura. As chapas sofreram processo de conformação mecânica para atingir a forma e espessura desejada. Durante esse processo, uma camada superficial muito deformada conhecida como camada deformada superficial (*near surface deformed layer* - NSDL) é gerada.

A NSDL se forma devido ao alto nível de tensão plásticas introduzidas na superfície da chapa de Al durante a conformação por um processo conhecido como recristalização dinâmica geométrica (*Geometric Dynamic Recrystallization* - GDRX) [98]. A Figura 13 mostra que a estrutura de grãos finos na liga 2098-T351 é irregular e a NSDL tem espessura entre 2 μm e 5 μm , e apresenta partículas finas diferentes das encontradas no volume (“*bulk*”) do material.

Figura 13 - Imagem de FEG-SEM da seção transversal da liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) mostrando a extensão da camada superficial deformada.

Fonte: autor da tese.

Além do refino de grão na superfície das ligas, óxidos podem ser incorporados na NSDL. Mapas de EDS da superfície da amostra como recebida (CR), Figura 14, e polida (Pol.), Figura 15, mostram variações de composição nesta camada, cuja influência na resistência à corrosão tem sido relatada [66,79,99].

Figura 14 - Mapas de EDS mostrando a composição química da camada superficial presente na amostra como recebida pelo fabricante (CR).

Fonte: autor da tese.

Figura 15 - Mapas de EDS mostrando a composição química da camada superficial presente na amostra polida (Pol) com acabamento na pasta de diamante de 1 μm .

Fonte: autor da tese.

Como observado na Figura 14 e Figura 15 a superfície da amostra CR apresenta bandas de óxido de magnésio as quais não são observadas na superfície da amostra Pol. A amostra CR também apresenta partículas micrométricas enriquecidas em Cu e Fe como observado na amostra Pol. Além disso, sinais de Si e Zr foram detectados. A caracterização dessas partículas micrométricas será discutida posteriormente.

Devido às altas temperaturas do processo de conformação, o Mg presente na liga é facilmente difundido e oxidado na região superficial da chapa de Al. Essa oxidação pode ocorrer de forma direta, ou seja, pela formação de MgO, ou pela redução da alumina amorfa, levando a uma camada de óxido na superfície que consiste de Al_2O_3 , MgO e/ou MgAl_2O_4 . Com os sucessivos passes de conformação e a fragilidade da camada superficial, esses óxidos podem ser incorporados no material e penetrar distâncias de alguns nanômetros [98].

Além das variações químicas superficiais, a NSDL também apresenta irregularidades. Esses defeitos são resultado do contato direto desta superfície como os rolos de conformação. Defeitos como porosidades, ranhuras, rebarbas e regiões de remoção do material foram observadas, Figura 16.

Figura 16 – Imagens de SEM de irregularidades observadas na camada superficial deformada (NSDL).

Fonte: autor da tese.

Análises de XPS foram realizadas de modo a caracterizar a superfície das amostras CR e Pol. Os resultados foram comparados com os obtidos para a liga 2024-T3. Como mencionado anteriormente, existem duas camadas que se formam naturalmente sobre as ligas de Al: uma camada de Al_2O_3 amorfa e uma camada de hidróxido de alumínio. A espessura das camadas depende da temperatura ambiente e da composição do material [100]. As diferenças nas fases Al-O podem ser obtidas a partir dos picos O1s e Al2p [100]. Na Figura 17 e Figura 18, estes picos são analisados para a liga 2098-T35 e 2024-T3, nas condições CR e Pol.

Figura 17 - Espectros de XPS de alta resolução de Al2p e O2s obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).

Fonte: autor da tese.

Figura 18 - Espectros de XPS de alta resolução de Al2p e O2s obtidos para a superfície das ligas 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).

Fonte: autor da tese.

Tanto os picos de Al2p quanto os picos O2s são maiores para a condição Pol em relação à condição CR o que pode estar relacionado à camada passiva presente na condição Pol. Um segundo pico de baixa energia de ligação é observado no espectro do Al2p para ambas as ligas na condição Pol., indicando a identificação do Al metálico. Os picos de intensidade máxima deslocados ou alargados, quando as ligas são comparadas, também indicam variações na estrutura das camadas e diferentes estados de oxidação. A liga 2024-T3 apresenta picos de Al2p de maior energia de ligação em relação à liga 2098-T351 para ambas as condições superficiais. Já o pico O1s apresentou maior energia de ligação para a liga 2024-T3 (CR) em relação à liga 2098-T351 (CR) e comportamento inverso na condição Pol.

Os picos de O1s permitem distinguir o O presente no cristal de Al_2O_3 (531,9 eV), grupos hidroxila (532,6 eV) e água adsorvida (533,8 eV) por apresentarem um deslocamento químico [101,102]. Portanto, de acordo com os resultados, além do O relativo à estrutura cristalina da camada de Al_2O_3 , com energia de ligação em torno de 529 a 530 eV, a superfície das amostras, tanto Pol como CR, contém grupos hidroxila com energia de ligação próxima a 531 eV e 532 eV, e uma pequena quantidade de água adsorvida com energia de ligação entorno de 532 eV e 533 eV, estes últimos relacionados à camada hidratada formada naturalmente.

No caso dos picos de Al2p, os componentes distintos estão relacionados ao estado de oxidação do Al⁰ metálico (71,8 eV) e à camada de óxido formada naturalmente e composta por Al_2O_3 (74,1 eV) e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (75,2 eV) [103–105]. A ausência de um sinal de Al metálico (Al⁰) para a liga 2098-T351 na condição CR sugere a presença de um filme superficial mais espesso [102]. Além disso, variações de energia de ligação inferiores a 0,5 eV podem estar dentro do limite de detecção do equipamento [101] o que dificulta a detecção do Al⁰ na condição Pol. Por outro lado, a identificação de elementos metálicos como Al, Cu, Mg e Ag, presentes no substrato metálico, atesta a presença de defeitos na camada superficial [103].

Os espectros de XPS detectaram a presença de Mg (Mg1s) na superfície das ligas 2024-T3 e 2098-T351, CR e Pol, porém os picos apresentaram diferenças nestas duas condições, Figura 19.

Figura 19 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Mg1s obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).

Fonte: autor da tese.

A superfície da liga 2098-T351 (CR) apresentou maiores teores de Mg em sua composição em relação à da liga 2024-T3 (CR). De acordo com a literatura, picos de Mg1s com energia de ligação em torno de 1303,9 eV estão relacionados a óxidos de Mg [106]. De fato, bandas de óxido de Mg foram observadas na superfície da liga 2098-T351(CR), como confirmado pelos mapas de EDS, Figura 14. Entretanto, o pico deconvoluído de Mg metálico indica o enriquecimento deste elemento na superfície CR. Já a liga Pol. apresentou comportamento inverso, uma vez que os teores de Mg na liga 2024-T3 são maiores do que na liga 2098-T351, Tabela 7. Além disso, o Mg também está associado às partículas intermetálicas na liga 2024-T3, conforme será detalhado posteriormente.

Picos de Cu2p foram observados na superfície das ligas nas condições CR e Pol, Figura 20.

Figura 20 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Cu2p obtidos para a superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.).

Fonte: autor da tese.

Energias de ligação entre 933,6 eV e 953,2 eV indicam que o sinal de Cu provem do substrato e partículas intermetálicas presentes na liga [107]. Portanto, o sinal de Cu (Cu2p) sugere a detecção do substrato (metal nu) [103]. Entretanto, a formação de um óxido de cobre também tem sido reportada [108]. As intensidades maiores para a liga 2024-T3 em relação à liga 2098-T351 devem-se aos maiores teores deste elemento na liga 2024-T3.

É notada a presença de picos de Ag3d na amostra 2098-T351 CR e Pol, Figura 21. A superfície da liga CR não apresenta pico de Ag definido, porém na superfície Pol., picos de Ag3d estão presentes. De acordo com a literatura [109], esses picos podem ser relacionados à presença de óxido de Ag (374 eV) e a Ag⁰ metálica (368 eV).

Figura 21 - Espectros de XPS de alta resolução dos picos Ag3d obtidos para a superfície da liga 2098-T351 nas condições (a) como recebida (CR) e (b) polida (Pol.).

Fonte: autor da tese.

5.1.2 Caracterização de superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW

Análises de XPS também na superfície da liga soldada permitiram comparar as diferentes zonas, tanto em amostra como recebida (CR), como polida (Pol.), conforme indicado na Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

As análises feitas no modo *linescan* consideraram cinco pontos de medida, conforme mostrado na Figura 22(a). Os picos elevados de C1s indicam contaminação com carbono, principalmente na junta soldada (JS). Esse pico aparece bem intenso nos espectros *survey* de ampla varredura, Figura 22(b). Os picos do Al e Mg aparecem com sinal mais intenso nos pontos p3 e p4, em parte devido à remoção da camada de óxido superficial da região do cordão de solda durante a etapa de limpeza da chapa, anterior a soldagem. Os espectros do oxigênio apresentam um pico bem perceptível na região da JS, o que era esperado dado o caráter oxidado da superfície. Entretanto, nenhuma variação significativa de composição química após o processo de soldagem foi observada em função da distância do centro da JS. Os valores das % atômicas obtidos ao longo da amostra soldada na condição CR são mostrados na Tabela 11. A presença de óxidos de Si também tem sido reportada na composição da NSDL [110]. Entretanto, os valores mais elevados de Si foram observados na

região da JS, Tabela 11. Este resultado indica que o processo de soldagem favorece a formação de óxidos ricos em Si na superfície da liga 2098-T351.

Figura 22 – (a) Relação entre distância do centro da junta soldada (JS) e composição química da superfície da liga soldada 2098-T351 na condição como recebida (CR); (b) espectros *survey* de obtidos em diferentes pontos da superfície.

Fonte: autor da tese.

Tabela 11- Valores numéricos (% atômica) da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos da superfície como recebida (CR).

Ponto	Al 2p	Si 2p	O 1s	Mg 1s	Cu2p1	Cu2p3	Ag3d3
p4	23,53	2,64	58,19	6,2	0,06	0,12	0
p3	18,53	4,71	60	6,78	0,13	0,13	0,02
p2	8,82	12,24	65,31	1,42	0,35	0,4	0
p1	10,04	13,13	66,18	0,88	0,36	0,18	0,03
p0	9,24	16,31	66,65	0,8	0,02	0,24	0,03

Fonte: autor da tese.

Na amostra Pol., elementos como O, Al, Cu e Mg foram observados, Figura 23(a) e (b). Entretanto, os resultados obtidos seguem a mesma tendência da amostra na condição CR. Nenhuma variação significativa de composição

química devido ao processo de soldagem foi observada em função da distância do centro da JS. Os valores das % atômicas obtidos ao longo da amostra soldada na condição CR também são mostrados na Tabela 12.

Figura 23 - (a) Relação entre distância do centro da junta soldada (JS) e composição química da superfície da liga soldada 2098-T351 na condição polida (Pol.); (b) espectros survey de obtidos em diferentes pontos da superfície.

Fonte: autor da tese.

Tabela 12 - Valores numéricos (% atômica) da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos da superfície polida (Pol.).

Pontos	O1s	Al2p	C1s	Cu2p3	Mg1s
p0	51,09	37,69	10,8	0,27	0,15
p1	51,11	37,13	11,31	0,28	0,17
p2	49,51	37,08	12,96	0,36	0,09
p3	50,45	37,66	11,5	0,29	0,1
p4	51,88	37,31	10,35	0,35	0,11

Fonte: autor da tese.

A caracterização por XPS permitiu identificar diferenças de composição, estrutura e estados de oxidação entre a superfície das amostras CR e Pol.

Além disso, mostrou que os diferentes elementos presentes nas ligas analisadas (2024-T3 e 2098-T351) modificam a camada superficial de ambas as ligas. Os resultados indicam que o processo de soldagem tem pouca influência sobre a camada NSDL nas regiões vizinhas a JS. Entretanto, observou-se variações no teor de Si na JS da amostra CR soldada, o que requer um estudo mais aprofundado sobre as causas que levaram a essa variação. Já em relação à amostra Pol., não foram observadas variações significativas entre diferentes regiões da amostra relacionadas ao processo FSW.

5.1.3 Caracterização microestrutural das ligas de alumínio

As micrografias representativas da liga 2098-T351 e 2024-T3 são mostradas na Figura 24 e Figura 25.

Figura 24 - Microscopia ótica da superfície polida das ligas (a) 2098-T351 e (b) 2024-T3 mostrando a morfologia dos grãos. Solução de ataque: 25% HNO₃ e 3% HF.

Fonte: autor da tese.

A comparação da microestrutura de ambas as ligas, 2098-T351 e 2024-T3, mostra que estas são muito diferentes, Figura 24. A liga 2098-T351 apresenta grãos maiores e alongados na direção de laminação (Figura 24(a)), enquanto a liga 2024-T3 apresenta grãos menores, (Figura 24(b)). Além disso, as micrografias obtidas por SEM mostram maior quantidade de partículas micrométricas na liga 2024-T3, Figura 25(b), em relação à liga 2098-T351, Figura 25(a).

Figura 25 – Imagens de SEM da superfície polida das ligas (a) 2098-T351 e (b) 2024-T3 mostrando a distribuição das partículas micrométricas.

Fonte: autor da tese.

A presença de partículas de segunda fase em ligas metálicas ocorre quando a quantidade dos elementos de liga adicionados ultrapassa o limite de solubilidade na matriz [1]. Buchheit et al. [111] determinaram a composição química das partículas na liga 2024-T3. Segundo os autores, quatro tipos principais de partículas podem ser encontrados, a saber: Al-Cu-Mg (fase S), Al-Cu-Fe-Mn, Al-Cu-Fe e Al-Cu-Mn. Mostraram ainda que as partículas S correspondem a 60 % do total de partículas presentes na liga 2024-T3, sendo esta a mais ativa entre as partículas, o que favorece a corrosão localizada. Outros autores também caracterizaram os precipitados presentes na liga 2024 [39,51,52,87,112–119] e observaram a presença das partículas micrométricas catódicas (Al-Cu-Fe-Mn) e anódicas (Al-Cu-Mg).

No caso da liga 2098-T351, foram observadas partículas de precipitados alinhados segundo a direção de laminação, Figura 26, conforme indicado pelas setas amarelas. Estas são encontradas de forma isolada na matriz, Figura 26(a) e (c); ou aglomeradas, Figura 26(a) e (b).

Figura 26 - Caracterização das partículas micrométricas presentes nas ligas 2098-T351. (a) distribuição das partículas micrométricas na liga 2098-T351, as setas indicam a direção paralela à direção de laminação; (b) aglomerado de partículas; (c) partícula isolada.

Fonte: autor da tese.

Resultados de análises de EDS das partículas, Figura 27, mostraram que estas são compostas principalmente por: (1) Al-Cu com teor médio (% em massa) de 96,6 % de Al e 3,4 % de Cu e; (2) Al-Cu-Fe, com teor médio (% em massa) de 88,9 % de Al, 2,7 % de Fe e 8,4 % de Cu. As médias foram obtidas com base na análise de 170 partículas.

Figura 27 - Composição típica das partículas micrométricas encontradas na liga 2098-T351; (a) partículas Al-Cu; (b) Al-Fe-Cu.

Fonte: autor da tese.

A caracterização das partículas micrométricas em ligas Al-Cu-Li é importante para a compreensão dos mecanismos de corrosão dessas ligas, pois estas estão relacionadas ao ataque localizado que resulta na formação de “trincheiras” (*trenching*). Esse mecanismo será discutido nas seções seguintes. As partículas micrométricas podem ser classificadas de acordo com a relação Cu/Fe. Segundo Ma et al. [23] as partículas podem ser classificadas como de alto, médio ou baixo teor de Cu. Para a liga 2098-T351, as razões Cu/Fe variaram entre 1,8 e 2,6, sendo que a maioria das partículas, de um total de 170 partículas, apresentou razão Cu/Fe entre 2,2 e 2,4 (Figura 28). Essas partículas são consideradas, portanto, como partículas de alto teor de Cu [17,23].

Figura 28 - Distribuição de 170 partículas micrométricas conforme a relação Cu/Fe para a liga 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

A Tabela 13 apresenta um resumo comparativo das características das microestruturais e da superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3.

Tabela 13 - Características microestruturais e de superfície das ligas 2098-T351 e 2024-T3.

2098-T351	CR	Bandas de óxido de Mg. Superfície rica Mg metálico. Defeitos na camada.
	Pol.	Partículas ricas em Al-Fe-Cu e Al-Cu. Grãos alongados na direção de deformação. Menor quantidade de partículas micrométrica. Partículas micrométricas catódicas.
2024 -T3	Pol.	Partículas micrométricas ricas em Al-Cu-Mg (anódicas). Partículas micrométricas ricas em Al-Cu-Fe-Mn (catódicas). Maior quantidade de partículas micrométrica. Grãos menores.

Fonte: autor da tese

Além das partículas constituintes micrométricas que se formam durante o processo de fundição das ligas de Al, partículas nanométricas também estão presentes na microestrutura dessas ligas. A distribuição e morfologia, dessas partículas, são influenciadas pelos processos termomecânicos aos quais a liga é submetida. Na Figura 29, são apresentadas diferentes fases nanométricas observadas no metal base (MB) da liga 2098-T351. As fases detectadas foram T1 (Al_2CuLi), $\delta'/\beta'(\text{Al}_3(\text{Li}, \text{Zr}))$, $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ e $\Omega(\text{Al}_2\text{Cu})$.

O padrão de difração correspondente ao eixo $[110]$, obtido por TEM, é mostrado na Figura 29(b). Duas variantes da fase T1 produziram manchas em $1/3$ e $2/3$ da direção $\langle 220 \rangle$, e outras duas variantes aparecem como linhas finas contínuas ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Além disso, linhas finas ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ indicam a presença de zonas GP ou θ' . A Figura 29(d) mostra o padrão de difração correspondente ao eixo $[112]$. Algumas manchas e linhas contínuas relacionadas à fase T1 na direção $\langle 111 \rangle$ podem ser observadas. No entanto, não foi observada nenhuma linha ao longo da direção $\langle 042 \rangle$ relacionada à fase S' (Al_2CuMg). A fase θ' é observada em ambos os padrões de difração dos eixos orientados em $[110]$ e $[100]$, Figura 29(b) e Figura 29(f). A Figura 29(f) também mostra que as quatro variantes da fase T1 produzem um conjunto de quatro manchas e linhas ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ indicando a presença de zonas GP ou θ' .

Figura 29 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e os padrões de difração SAED (b, d, f) obtidos nas orientações [110], [112], [100] que mostram as fases presentes no metal base (MB) da liga 2098-T351. As variantes T1 e θ' aparecem de maneira diferente em várias orientações; (a, b) apresentam duas variantes T1 e uma variante θ' ao longo da orientação [110]; (c, d) apresentam uma variante T1 em [112] e; (e, f) apresentam uma variante θ' em [100].

Fonte: autor da tese.

As fases δ' e β' também foram observadas no MB. Essas fases são frequentemente identificadas como δ'/β' devido às semelhanças na morfologia e difração de elétrons [10,64]. Segundo a literatura [120,121], a fase δ' precipita durante o tratamento térmico sobre a fase β' , formando uma morfologia núcleo-casca (do inglês *core-shell*), conforme, Figura 30.

Figura 30 - Imagem de campo claro de TEM mostrando a morfologia núcleo-casca (*core-shell*) das fases δ'/β' .

Fonte: autor da tese.

A fase β' é formada durante homogeneização das ligas fundidas a partir da solução sólida supersaturada. Essa fase é estável devido à baixa solubilidade do Zr no Al (o que gera um pequeno desarranjo) e à difusão lenta na matriz de Al. Assim, durante o processo de soldagem, essa fase não sofre dissolução. Já a fase δ' é metaestável e coerente com a matriz [121].

A fase Ω tem uma estrutura semelhante à da fase T1. Apresenta-se como uma placa hexagonal ou ortorrômbica nos planos $\{111\}$ [9,29]. Sua formação está associada às adições de Mg e Ag nessas ligas [29,121,122]. A fase θ' é uma fase metaestável que pode ser paralela ou perpendicular à fase T1. Nas ligas Al-Cu-Li, a adição de Mg promove a formação da fase θ' ; no entanto, quando Ag é adicionada, este efeito é enfraquecido devido à atração do Mg, preferencialmente, pela Ag em relação ao Cu. Portanto, menos átomos de Mg estão disponíveis para formar grupos Cu-Mg que favorecem a precipitação de θ' [122].

A dificuldade em identificar zonas GP por TEM é reportada na literatura [123]. A fim de investigar a presença dessas zonas no MB, análises complementares de DSC foram realizadas. Os resultados são apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Termogramas de DSC obtidos a 10 °C / min para o metal base (MB) da liga 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

Na Figura 31, o pico B (entre 200 °C e 250 °C) confirma a presença de fase δ' . Essa fase é conhecida por se precipitar a baixas temperaturas [63,123–125]. O pico C, bem como suas convoluções, C' e C'', representam a precipitação de fase T1 na faixa de 250 °C a 350 °C [63,124,126,127]. O pequeno pico de precipitação está relacionado com a condição de têmpera "51" e os elementos de liga presentes. Essa designação de têmpera indica que ocorreu alívio de tensões por estiramento, ou seja, pré-deformação entre 1 % e 3 % antes do envelhecimento. Como previamente discutido, esta fase precipita preferencialmente nos contornos de grão/subgrãos e discordâncias [128–131]. Portanto, a etapa de estiramento aumenta a densidade de discordâncias e, consequentemente, favorece a precipitação da fase T1 [132,133] pela redução da energia de deformação associada à interface entre a matriz e a fase T1 promovendo a sua nucleação e crescimento [126]. A adição de Ag em presença de Mg também favorece a precipitação da fase T1. Finalmente, o pico D está relacionado à dissolução das fases T1, θ' e Ω em altas temperaturas [63,126,134].

Precipitação ou dissolução significativa de zonas GPs não foram indicadas por DSC. O aumento da densidade de discordâncias é favorecido pelo estiramento, o que pode explicar a supressão da formação de aglomerados grosseiros (*clusters*)/ zonas GP [16,17,75]. Para Cersara e Fiorini [136], a pré-deformação

pode reduzir a força motriz do envelhecimento natural e inibir a formação de *clusters*/ zonas GP. Segundo a literatura [122,126], a presença de Ag e Mg ao favorecer a precipitação de T1, também dificulta a formação de zonas GP.

As regiões dos contornos de grãos/subgrãos foram investigadas, Figura 32. A exceção da fase Ω , todas as demais fases anteriormente citadas (T1, θ' , β'/δ') foram encontradas nos contornos de grãos.

Figura 32 - Imagem de campo claro de TEM mostrado diferentes fases precipitadas nos contornos de grão/subgrãos do metal base (MB). (a) Eixo [110]; (b) Eixo [112].

Fonte: autor da tese.

5.1.4 Modelagem térmica

Os resultados da modelagem térmica são mostrados na Figura 33. As temperaturas indicadas foram consistentes com aquelas obtidas usando termopares, Figura 33(a).

A aquisição do ciclo térmico e a distribuição térmica são muito importantes para a investigação de transformações metalúrgicas e determinação da extensão dessas transformações. As temperaturas medidas validaram o modelo térmico. Pode-se notar que os efeitos da temperatura são observados mesmo a grandes distâncias da JS. Além disso, no lado de avanço (LA) temperaturas mais altas são atingidas do que no lado de retrocesso (LR), Figura 33(b), como já descrito por outros autores [9,137,138]. Durante o processo de soldagem, a ferramenta se move por rotação e translação. No LA, a ferramenta experimental

mais resistência ao movimento de translação e, ao permanecer mais tempo deste lado [139], maior calor é gerado.

Figura 33 - Resultados obtidos a partir da simulação do perfil térmico. (a) Variação de temperatura com o tempo a diferentes distâncias da junta soldada (JS). As linhas tracejadas representam os dados de simulação e as linhas contínuas as medidas usando termopares; (b) modelagem térmica vista em seção transversal.

Fonte: autor da tese.

5.1.5 Perfil de Microdureza

Uma relação entre as temperaturas do processo de soldagem e as variações microestruturais pode ser obtida traçando-se o perfil de dureza da amostra soldada, Figura 34. Na JS, as altas temperaturas alcançadas são responsáveis pela diminuição da microdureza, uma vez que as fases endurecedoras são dissolvidas, total ou parcialmente. Esse comportamento foi descrito por muitos autores [10,134,137,140]. A microdureza a 16 mm do centro da JS (0 mm) é menor em comparação com a do MB. Sabendo que a fase T1 é a principal fase endurecedora das ligas Al-Cu-Li [8,9,63], esse comportamento é típico do superenvelhecimento que leva à formação e dissolução parcial da fase T1, além da dissolução de outras fases [10,124,137]. Na zona termomecânicamente afetada (ZTMA) do LR as temperaturas alcançaram valores entre 400 °C e 300 °C e, nesta faixa de temperatura, grande parte da fase T1 está dissolvida. Além disso, aquelas que não foram dissolvidas podem apresentar espessamento, como proposto por Chen et al. [29]. Na ZTMA do LA, as temperaturas atingiram valores na faixa de 380 °C a 520 °C, ou seja, temperaturas mais altas que as temperaturas de dissolução da fase T1 [29,64],

explicando os valores mais baixos de microdureza. Esse comportamento assimétrico entre o LA e o LR resultou em uma diferença de microdureza de cerca de 10 HV_{0,2} sendo este fortemente influenciado pela geometria da ferramenta e parâmetros de soldagem [10,140]. Na zona misturada (ZM), a recristalização dinâmica resulta em grãos menores, o que contribui para o aumento da microdureza em relação à ZTMA [64]. No entanto, o envelhecimento natural pós-soldagem, que leva à formação de zonas GP e fase δ' , também é possível causa para a maior microdureza da ZM em relação à ZTMA [8–10,63].

Figura 34 - Relação entre perfil de microdureza do topo da amostra soldada e temperaturas obtidas por modelagem em diferentes profundidades a partir da seção transversal da liga 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

Com base nas informações obtidas pela modelagem térmica, perfil de microdureza, e microscopia ótica das amostras soldadas, foram estimadas as temperaturas atingidas em cada zona, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 – Estimativa das temperaturas atingidas em cada zona durante o processo de soldagem por FSW para a liga 2098-T351.

Zona de soldagem	Temperaturas atingidas (°C)
ZTA (LA)	< 300
ZTMA (LR)	400-300
ZM	600-400
ZTMA (LA)	520 - 380
ZTA (LR)	< 380

Fonte: autor da tese

5.1.6 Caracterização microestrutural da liga 2098-T351 soldada por FSW

A Figura 35 e a Figura 36 mostram micrografias da superfície de topo e da seção transversal, respectivamente, da liga 2098-T351 soldada e suas diferentes zonas de soldagem.

As micrografias óticas de topo e transversal, Figura 35 e Figura 36, respectivamente, mostram diferenças evidentes entre o LA e o LR. A ZTMA é caracterizada pela presença de grãos deformados. Como observado pela Figura 35(b) e (c) e Figura 36(b) e (c), suas extensões são diferentes, sendo maior no LR do que no LA. Além disso, a transição no LA entre a ZTMA e a ZM é mais bem definida em relação ao LR, com os grãos na ZTMA distorcidos para cima no LR e para baixo no LA. A ZM também apresentou modificação da morfologia dos grãos em relação ao MB. Grãos menores, Figura 35(d) e Figura 36(d) e (e), são indicativos do processo de recristalização da liga. Ainda segundo a literatura [5,8–10,141], esta região é caracterizada pela baixa densidade de discordâncias. Uma estrutura comum também observada na região da ZM são os "anéis de cebola" (*onion rings*). Estes anéis, de forma circular ou elíptica, são revelados pelo ataque metalográfico da seção transversal da amostra soldada e, surgem devido às variações no tamanho de grão, variações na densidade de discordâncias e efeito de textura. A formação desses anéis é função da geometria da ferramenta, velocidade de rotação e velocidade de avanço [5,7,62].

Figura 35 - Microscopia ótica da liga 2098-T351 soldada por FSW mostrando as diferentes zonas de soldagem: zona misturada (ZM), zona termomecânicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA); (a) vista de topo; (b) lado de retrocesso (LR); (c) lado de avanço (LA); (d) ZM. Ataque com solução 25 % HNO_3 e 3 % HF.

Fonte: autor da tese.

Figura 36 - Microscopia ótica da liga 2098-T351 soldada por FSW mostrando as diferentes zonas de soldagem: zona misturada (ZM), zona termomecânicamente afetada (ZTMA) e zona termicamente afetada (ZTA); (a) Seção transversal; (b) lado de retrocesso (LR); (c) lado de avanço (LA); (d-e) ampliação das regiões quadradas. Ataque com solução 25 % HNO_3 e 3 % HF.

Fonte: autor da tese.

O efeito do processo de soldagem sobre as partículas micrométricas também foi avaliado, Figura 37. Na zona termicamente afetada (ZTA), tanto do LA (Figura 37(a)) como no LR (Figura 37(b)), as partículas micrométricas são distribuídas de acordo com a direção de deformação conforme também observado para o MB (Figura 37(g)). Na ZM (Figura 37(e)), estas partículas são menores e distribuídas uniformemente. Isto ocorre devido ao movimento de rotação e avanço da ferramenta que promove um efeito de movimento de parafuso do fluxo de material, levando à quebra das partículas e sua distribuição por todo o domínio da ferramenta [90]. Com isso, uma maior quantidade de partículas micrométricas é observada no LA (Figura 37(d)) em relação ao LR (Figura 37(c)) uma vez que o movimento de transporte de material acontece a partir do LR em direção ao LA.

Figura 37 - Distribuição das partículas micrométricas nas diferentes zonas de soldagem FSW. (a) lado de avanço (LA); (b) lado de retrocesso (LR); (c-d) ampliação das regiões quadradas em a e b; (e) zona de mistura (ZM); (f) ampliação da região delimitada em e; (g) metal base (MB).

Fonte: autor da tese.

Análises de EDS de várias partículas e na matriz de cada zona de soldagem são mostradas na Figura 38. Um total de 30 partículas em cada zona foi analisado. Não foram observadas diferenças significativas entre a composição das partículas, independentemente da zona analisada.

Figura 38 - (a-d) Partículas micrométricas características da liga 2098-T351 em diferentes zonas de soldagem; (e) composição média das partículas Al-Cu-Fe; (f) composição média das partículas Al-Cu.

Fonte: autor da tese.

Outra característica interessante foi observada na JS da liga 2098-T351. Partículas muito pequenas uniformemente distribuídas foram vistas na ZM, Figura 37(f). Essas partículas não puderam ser identificadas por EDS. Entretanto, há grande probabilidade de ser a fase TB ou T2, ou seja, fases que

precipitam preferencialmente nos contornos de grãos. Segundo Salem et al. [35], a cerca de 350 °C, a liga 2098 está na região $Al_{ss} + T2 + \delta'$ do diagrama de fases, em que Al_{ss} representa a solução sólida. No entanto, segundo Chen e Bhat [29], o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para a liga 2195 indica que, na temperatura de 315 °C, as fases T2 e TB podem se formar nos contornos de subgrão e em seu interior. Ainda, segundo os autores, a exposição prolongada a 425 °C resulta na precipitação das fases TB e T2 em equilíbrio. Rao et al. [120] também mostraram que a zona misturada para a liga 2198-T8 contém partículas de TB.

A distribuição e morfologia das fases nanométricas também são afetadas pelo processo de soldagem. Análises de TEM da ZTA para o LA e LR indicaram que as principais fases nessas zonas são: T1, δ'/β' e Ω , como mostra a Figura 39.

Como foi observado no MB, quatro variantes da fase T1 também foram observadas na ZTA. De acordo com a Figura 39(b), duas variantes produziram manchas em 1/3 e 2/3 de $\langle 220 \rangle$, e as outras duas variantes aparecem como linhas contínuas ao longo de $\langle 111 \rangle$, exatamente como observado para o MB. Novamente, como no caso do MB, foram observadas linhas muito fracas ao longo de $\langle 001 \rangle$ indicativas da presença de zona GP ou precipitação de θ' . O padrão de difração do eixo [112] correspondente, Figura 39(d), mostra as fases principais, como mencionado anteriormente. A fase θ' foi observada na orientação [110], no entanto, não como uma fase dominante. Essa fase foi encontrada distribuída aleatoriamente apenas em certas regiões. Para o padrão de difração do eixo [001], quatro variantes da fase T1 produziram um conjunto de quatro pontos, Figura 39(f). Os resultados de TEM mostraram que as mesmas fases dominantes estão presentes, tanto no LA como no LR. No entanto, informações adicionais (fornecidas por termogramas de DSC correspondentes a esta zona), Figura 40, mostraram diferenças significativas entre ambos os lados, de acordo com diferenças indicadas no perfil de microdureza, Figura 34.

Figura 39 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e padrões SAED (b, d, f) obtidos em diferentes orientações da zona termicamente afetada (ZTA) nos lados de avanço (LA) e retrocesso (LR) da liga 2098-T351 soldada por FSW. (a) indica a presença da variante θ' no eixo $[110]$ do LR, porém não como uma fase dominante. (b) Não são observadas linhas ao longo da direção $\langle 001 \rangle$; (c, d, e, f), as micrografias do LA não mostram presença da variante θ' .

Fonte: autor da tese.

Figura 40 - Termogramas DSC obtidos a taxa de 10 °C/min para amostras da zona termicamente afetada (ZTA) do (a) lado de retrocesso (LR) e (b) lado de avanço (LA). As amostras foram obtidas a partir das regiões marcadas S1-4 e S10-13, como representado na Figura 10.

Fonte: autor da tese.

Temperaturas mais elevadas foram atingidas no LA em comparação ao LR. No entanto, os domínios do efeito dos ciclos térmicos são mais amplos no LR em comparação com o LA. A Figura 40(a) mostra aumento nos picos C', C'' e C relacionados com o superenvelhecimento, o espessamento e a dissolução parcial da fase T1. Esse efeito se estende até 12 mm da linha de solda e está de acordo com os resultados de microdureza. Temperaturas na faixa de 100 °C a 300 °C são atingidas nessas regiões, de acordo com as simulações térmicas, Tabela 13. No LA, os efeitos do superenvelhecimento são limitados a aproximadamente 9 mm da linha de solda. De fato, a inclinação da variação de microdureza com a distância foi mais acentuada neste lado da amostra, Figura 40(b). Os resultados de DSC mostraram aumento do pico de dissolução correspondente à fase δ' em ambos os lados da solda. Isso ocorre porque, antes da soldagem, o MB contém a fase δ' que se dissolve a temperaturas mais baixas. Posteriormente, o processo de soldagem causa o espessamento da fase δ' pré-existente, cuja fração volumétrica foi aumentada pela combinação da dissolução parcial da fase T1, durante soldagem, e o processo de envelhecimento natural após soldagem [8,9,142]. A dissolução parcial da

fase T1 aumenta a quantidade de átomos de Li em solução sólida, o que, por sua vez, favorece a precipitação da fase δ' após a soldagem.

Os contornos de grão na região da ZTA também foram avaliados, Figura 41. Na ZTA, apenas as fases T1 e β'/δ' foram observadas nos contornos, Figura 41 (a-c). Também foi observada diminuição no comprimento e espessamento da fase T1 em comparação com o MB, Figura 41 (a). Além disso, zonas livres de precipitados (PFZ) largas foram observadas, Figura 41(b).

Figura 41 - Imagens de campo claro de TEM da zona termicamente afetada (ZTA). (a-b) mostram a presença de partículas nanométricas nos contornos de grãos na orientação [112] ao longo da direção $\langle 200 \rangle$; (c) mostra imagens de campo claro do metal base (MB) na orientação [112] ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ mostrando a diferença de morfologia da fase T1 quando comparada à fase T1 na ZTA.

Fonte: autor da tese.

Imagens de TEM obtidas para a região da interface ZTMA/ZTA, tanto do LR como do LA, são mostradas na Figura 42 e Figura 43, respectivamente. Diferenças foram observadas em ambos os lados. As fases dominantes no LR foram δ'/β' e T1. No LA, apenas a fase δ'/β' prevaleceu. No entanto, é importante mencionar que as características nas regiões da ZTMA/ZTA, independentemente do lado (LA ou LR), podem variar dependendo da temperatura atingida e da extensão da deformação experimentada na região de onde as imagens de TEM foram obtidas. Nas imagens do LR correspondentes ao padrão de difração da zona [110], Figura 42(b), três variantes de T1 (duas manchas ao longo de $\langle 220 \rangle$ e uma linha ao longo de direções $\langle 111 \rangle$ foram observadas). Além disso, a zona GP ou θ' em $\langle 001 \rangle$ não foi observada. Para o eixo [112], a presença da fase T1 pode ser vista na imagem de campo claro, Figura 42(c), e as linhas correspondentes ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ foram difíceis de encontrar no padrão SAED, Figura 42(d), devido às intensidades mais fracas. Embora a fase T1 tenha sido encontrada no LR, esta não predominou no interior do grão, como observado nas zonas anteriores. Já no LA, não houve evidência da fase T1. Isto pode ser observado a partir do padrão de difração/imagem de campo claro da zona [110], Figura 43(a) e Figura 43(b), onde a ausência de linhas ao longo de $\langle 111 \rangle$, ou pontos em $\langle 220 \rangle$, indicam ausência de fase T1. Não foram identificadas zonas GP ou precipitação de θ' ao longo de $\langle 001 \rangle$. Pontos extras surgiram devido à presença de precipitados β'/δ' .

Figura 42 - Imagens de campo claro de TEM (a, c) e padrões SAED correspondentes (b, d) obtidos da região de interface entre a zona termomecânica afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado de retrocesso (LR) na liga 2098-T351 soldada por FSW. A presença da fase T1 pode ser observada nas imagens (a), (c) obtidas em diferentes orientações, mas como um sinal fraco, seu traço característico ao longo da linha $\langle 111 \rangle$. Fica claramente visível apenas em uma direção do padrão de eixo SAED da zona [110] (b).

Fonte: autor da tese.

Figura 43 - Imagens de campo claro de TEM das zonas [110], [112] (a, c) e padrões de difração SAED correspondentes (b, d) obtidos na região de interface entre a zona termomecanicamente afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado do avanço (LA) da liga 2098-T351 soldada por FSW. Nenhuma variável de fase T1 é visível.

Fonte: autor da tese.

A afirmação de que a fase T1 não é uma fase dominante no LA é apoiada pelas imagens de baixa ampliação desta zona mostradas na Figura 44.

Figura 44 - Imagens de TEM de baixa ampliação da interface entre a zona termomecanicamente afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) do lado de avanço (LA), relacionadas com a Figura 43. O grão orientado ao longo do eixo da zona [110] apresenta um contraste mais escuro e é realçado por uma linha pontilhada. Variantes das fases T1 ou θ' não foram observadas nem em grãos de contraste mais escuros, nem em grãos de contraste mais claro.

Fonte: autor da tese.

Como mencionado anteriormente, altas temperaturas foram atingidas na região da ZTMA/ZTA (300°C- 620 °C). Portanto, as fases predominantes nos contornos de grão/subgrão foram as fases β'/δ' , Figura 45(a-d). A fase T1 raramente foi encontrada, entretanto, quando observada, mostrou-se menor e mais grosseira em comparação ao MB.

Figura 45 – Imagens de TEM de campo claro da região de interface entre a zona termomecânica afetada e a zona termicamente afetada (ZTMA/ZTA) mostrando a presença de partículas nanométricas nos contornos de grão/subgrãos na orientação (a-b) [110], (c) [112] e (d) fase T1 na orientação [110].

Fonte: autor da tese.

Na ZM, as fases dominantes foram T1, δ'/β' e Ω , Figura 46. A partir dos padrões de difração da zona [112] obtidos em diferentes regiões, a presença de precipitados isolados δ'/β' (Figura 46(b)) e aglomerado das fases δ'/β' e Ω (Figura 46(d)) foram encontrados. No entanto, em ambas as regiões, os precipitados T1 e θ' não foram identificados. Na orientação [110], padrões relacionados à fase T1 foram encontrados (Figura 46(f)).

Figura 46 - Imagens de campo claro de TEM (a, c, e) e padrões de difração SAED (b, d, f) mostrando as fases dominantes na zona misturada (ZM) da liga 2098-T351. Intensidades fracas relacionadas aos precipitados β'/δ' são observadas (b). A presença da fase Ω é evidente quando o feixe de elétrons é aproximadamente paralelo à orientação $[112]$ (c). A partir da imagem de campo claro (e) observa-se uma variante da fase T1.

Fonte: autor da tese.

A fase T1 foi observada nos contornos de grãos/subgrãos da ZM, porém em menor quantidade, mais grosseira e com menor tamanho quando comparada ao MB. Além disso, as fases β'/δ' também foram observadas, Figura 47.

Figura 47 - Imagens de TEM de campo claro da zona misturada (ZM) mostrando a presença de partículas nanométricas nos contornos de grão/subgrão. (a) Fase β'/δ' e Ω na orientação [110]; (b) precipitação da fase T1 na orientação [110].

Fonte: autor da tese.

A análise por TEM indicou ausência de zonas GP na ZM. Entretanto, os termogramas de DSC dessa região mostraram pico de dissolução entre 100 °C e 150 °C (pico A), Figura 48, relacionado às zonas GPs [126,142–144]. Como mencionado anteriormente, as zonas GPs são dificilmente identificadas por TEM [123]. Essas zonas são formadas durante o resfriamento da solução sólida supersaturada (SSS) devido às altas temperaturas atingidas na JS, o que leva à dissolução de fase T1 e δ' [10]. As zonas GP são favorecidas pelo envelhecimento natural, que ocorre na região da JS, devido às temperaturas atingidas, que promovem a dissolução de fases. A precipitação em ligas de Al-Cu-Li depende da relação Cu/Li [143]. Para ligas com razão Cu / Li entre 2,5 e 4, a sequência de precipitação proposta é:

Dependendo das condições de tratamento térmico, o material em solução pode se decompor e precipitar através de várias reações [29]. O pico de precipitação relacionado à fase T1 (pico C) mostra que as temperaturas atingidas durante o processo de soldagem contribuem para a dissolução da fase T1. Assim, uma SSS é formada e a sequência de precipitação, mostrada na equação 8, pode

ocorrer. O pico C também sugere que a densidade da fase T1 diminui na ZM em relação ao MB, o que é apoiado pelos resultados das análises de TEM. A variação de microdureza com a distância foi maior no LA em relação ao LR, o que é apoiado pelos baixos picos A e B da ZTMA no lado de avanço (S8 e S9). A precipitação das zonas GPs e da fase δ' foi menos favorecida no LA em comparação com o LR. Isto é evidente quando as curvas S8-9 (LA) são comparadas com as curvas S5-7 (LR) nos termogramas da Figura 48.

Figura 48 - Termogramas DSC obtidos a taxa de 10 °C/min para amostras da região da junta soldada (JS) da liga 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

Com base nos resultados das análises de DSC e TEM, a Tabela 15 e a Tabela 16 apresentam um resumo das principais fases e suas características em cada zona de soldagem e nos contornos de grão/subgrão da liga 2098-T351.

Tabela 15 - Características das principais fases nanométricas nas diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351.

Precipitado	Composição	Forma	Parâmetros de rede	Localização
δ'	Al_3Li	Esferas na forma de concha	-	ZM, ZTMA, ZTA, MB
β'	Al_3Zr	Esferas na forma de casca	-	ZM, ZTMA, ZTA, MB
Ω	Al_2Cu	Ortorrômica	$a = 0.496 \text{ nm}$ $b = 0.859 \text{ nm}$ $c = 0.848 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ZM, ZTA, MB
T1	Al_2CuLi	Hexagonal	$a = b = 0.4954 \text{ nm}$ $c = 0.9327 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	ZM, ZTA, ZTMA/LR, ZTMA/LA (rara), MB
Zonas GP	Cu	Linhas isoladas em $[100]\text{Al}$	-	ZTMA, ZM
θ'	Al_2Cu	Tetragonal	$a = 0.404 \text{ nm}$ $c = 0.58 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	MB, ZTA (rara)

Fonte: autor da tese.

Tabela 16 - Fases encontradas nos contornos de grão/subgrão da liga 2098-T351 soldada por FSW.

Fase	Composição	Região em que foi localizada nos contornos de grão/subgrão
T1	Al_2CuLi	MB, ZTA, ZTMA, ZM
θ'	Al_2Cu	MB
β'/δ'	$\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Li})$	MB, ZTA, ZTMA, ZM
Ω	Al_2Cu	ZM

Fonte: autor da tese.

5.2 Investigação da resistência á corrosão da liga 2098-T351

A resistência à corrosão da liga 2098-T351 (MB) foi avaliada por ensaios de imersão e eletroquímicos em diferentes soluções e condições superficiais com o objetivo de caracterizar os diferentes mecanismos de corrosão, aos quais a liga é susceptível, e os resultados foram comparados com os da liga 2024-T3.

5.2.1 Efeito do polimento na resistência à corrosão da liga como recebida

5.2.1.1 Evolução e características dos locais de corrosão da liga 2098-T351 segundo a preparação da superfície

A resistência à corrosão da liga 2098-T351 foi avaliada na condição CR e Pol por ensaio de imersão. A Figura 49 e Figura 50 apresentam macrografias da liga 2098-T351 CR e Pol., em função do tempo.

Figura 49 – Imagens da propagação do ataque corrosivo na liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) durante imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. Superfície da amostra após (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (f) 24 h.

Fonte: autor da tese.

Figura 50 - Imagens da propagação do ataque corrosivo na liga 2098-T351 na condição polida (Pol) durante imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. Superfície da amostra após (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (d) 24 h.

Fonte: autor da tese.

Foi observado que a liga na condição CR, Figura 49, mostrou propagação de ataque na forma de bandas, indicadas pelas setas amarelas, com acúmulo de produtos de corrosão desde as primeiras horas de imersão. Já a liga na condição Pol, Figura 50, mostrou suscetibilidade à corrosão localizada com regiões de ataque, associados às partículas micrométricas, e regiões de corrosão severa localizada (CLS - círculos vermelhos) desde as primeiras horas de imersão. Entretanto, o acúmulo de produtos de corrosão ocorreu de forma gradual nas regiões próximas aos locais de CLS, e de forma intensa nas regiões associadas às partículas micrométricas. A seguir a caracterização detalhada, das regiões atacadas, é descrita.

5.2.1.2 Caracterização do ataque na amostra como recebida (CR)

A Figura 51 apresenta imagens da superfície da amostra CR, após imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 2 h.

Figura 51 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 na condição como recebida (CR) com ataque de corrosão após imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Superfície após (a) 2 h; (b-d) características do ataque corrosivo após remoção dos produtos de corrosão em banho ultrassônico.

Fonte: autor da tese.

Como observado na Figura 51(b) e (c), aparentemente o ataque na amostra CR foi superficial. Corrosão nas bandas de óxido de Mg foi observada na caracterização da NSDL. O efeito catódico das partículas micrométricas (Al-Fe-Cu) presentes na superfície da liga favorecem o mecanismo de corrosão da matriz circunvizinha resultando na formação de trincheiras. Regiões de defeitos da NSDL, pré-existentes na amostra antes do ensaio de corrosão, também favorecem a propagação da corrosão, como observado na Figura 51(d). Aparentemente, essas regiões atuam como ânodos, ao redor dos quais é observada a redeposição de cobre. Mapas de EDS obtidos após término do ensaio, nas regiões (a) e (b) delimitadas na Figura 49(f) são apresentados na Figura 52.

A Figura 52 mostra que, apesar do ataque ter sido relacionado às bandas de óxido de Mg, estas continuam sendo observadas após 24h de imersão, tanto nas regiões de maior acúmulo de produtos de corrosão (Figura 52(a)), como na região pouco atacada (Figura 52(b)). De fato, o óxido de magnésio não é reativo. Entretanto, como o ataque se propagou nas regiões das bandas, pode-

se inferir que essas regiões também são ricas em Mg metálico (como mostrado pelos resultados de XPS, Figura 19) que é ativo e, portanto, responsável pela atividade dessas regiões.

Figura 52 - Mapas de EDS da região quadrada (a) e (b), da Figura 49(f), mostrando a composição química da camada superficial da amostra como recebida (CR) após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Observações da superfície da amostra CR após ensaio de imersão indicam ataque superficial. A caracterização da superfície por perfilometria ótica, antes do ensaio e após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, apoiaram a indicação de ataque em baixas profundidades, Figura 53. As imagens em 3D da superfície, Figura 53(a-b), bem como os perfis de profundidade obtidos para ambas as amostras, Figura 53(c), indicam que a amostra corroída (Corr) apresentou regiões com profundidade de ataque da mesma ordem das regiões defeituosas na amostra CR antes da imersão. Logo, apesar das regiões ricas em Mg na NSDL serem ativas, o ataque não foi profundo.

Figura 53 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície da amostra como recebida (CR) antes (a) e após (b) imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h; (c) perfil de profundidade relativo às linhas tracejadas em a e b.

Fonte: autor da tese.

5.2.1.3 Caracterização do ataque na amostra polida – corrosão localizada severa

Dois mecanismos distintos de corrosão foram observados na amostra Pol. O primeiro relacionado às partículas micrométricas e, o segundo, conhecido como CLS, associado às fases nanométricas.

O mecanismo de CLS tem sido reportado na literatura [18,23,114–116]. Esse tipo de corrosão tem sido associado às grandes áreas corroídas que se desenvolvem nas ligas de Al e apresentam características, tais como, região catódicamente protegida envolta por anel de corrosão e evolução de bolhas de hidrogênio geradas dentro do pite. Essas características são mostradas na Figura 54.

Figura 54 - Características de um local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 após imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 16 h.

Fonte: autor da tese.

O processo de corrosão por pites em meios aerados ocorre pela oxidação do metal com formação de cátions metálicos, hidrólise e redução de oxigênio nas regiões catódicas. Como observado na

Figura 54, três regiões com características distintas de ataque são observadas. A primeira região (região 1), no entorno do pite, conta com uma área catódicamente protegida, e no interior da CLS (pite), a dissolução do Al associada à hidrólise da água promovem a acidificação local que permite a propagação do ataque, bem como a formação e evolução de bolhas de H_2 . Essas bolhas resultam da presença de H^+ (produto da hidrólise), no interior do pite, reduzido a H_2 pela presença de elétrons livres na superfície metálica. A proteção catódica diminui com a distância do pite ocorrendo ataque relacionado às micropilhas geradas entre partículas constituintes micrométricas e a matriz (região 2). Finalmente, em regiões mais afastadas (região 3), o ataque localizado associado às partículas micrométricas, de natureza química, ou seja

associada à alcalinização local, é mais intenso e a matriz apresenta-se escurecida.

A observação dos locais de CLS foi realizada em função do tempo de imersão. A Figura 55, mostra a evolução de um local de CLS (círculo 2 na Figura 50) da liga 2098-T351 Pol.

Figura 55 - Imagens de microscopia ótica de um local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 polida (Pol) em função do tempo de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

As regiões de CLS permaneceram ativas durante todo o período de ensaio, com formação de bolhas de hidrogênio, resultando de intensa acidificação dentro dos pites, em consequência de hidrólise estimulada pelos cátions dissolvidos. Ocorreu também propagação do ataque corrosivo segundo direções preferenciais, conforme indicado na Figura 56.

Figura 56 - Imagem ampliada do local de corrosão localizada severa (CLS) na liga 2098-T351 após 24h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl mostrando as direções preferenciais do ataque localizado.

Fonte: autor da tese.

O ataque em direções preferenciais (setas amarelas) observado na Figura 56 é relacionado com o processo termomecânico ao qual a liga é submetida durante a fabricação. O tratamento T351 da liga 2098 compreende uma etapa de alívio de tensões por estiramento. Durante esse processo, bandas de deslizamento são originadas como resultado de tensões plásticas homogêneas, devido à alta energia de falha de empilhamento das ligas de Al [145]. Consequentemente, tem-se acúmulo de discordâncias em bandas, separadas por regiões com baixa densidade de discordâncias [132]. As regiões de maior densidade de discordâncias são regiões preferenciais para precipitação da fase T1. As bandas paralelas à direção $\{111\}_{\text{Al}}$ indicam que a propagação da corrosão depende da orientação dos grãos. Esse tipo de ataque é conhecido como ataque cristalográfico e tem sido reportado na literatura [45,146,147].

Outra característica da corrosão na liga 2098-T351 Pol. é que os locais de CLS mostraram mecanismo de propagação intragranular (IGA), Figura 57.

Figura 57 - (a-f) Imagens dos diferentes modos de propagação da corrosão intragranular (IGA) na liga 2098-T351, obtidas após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl

Fonte: autor da tese.

Vários são os fatores que podem influenciar a morfologia do ataque. Segundo Donatus et al. [146], parâmetros como desordem interna do grão e contornos de grãos, tamanho e orientação dos grãos em relação ao eletrólito influenciam as características do ataque [26,55,146].

A Figura 57 mostra diferentes morfologias de ataque na liga 2098-T351 o que se deve as diferenças na deformação dos grãos. A Figura 57(a-b) mostra um grão completamente atacado, enquanto a região vizinha foi preservada. Já na Figura 57(c-d), o grão não foi completamente atacado, mas houve a revelação de características da estrutura interna dos grãos. Segundo Guérin et al. [26], o parâmetro mais relevante para explicar a IGA nas ligas de Al é sua desordem interna. Ou seja, grãos com grande número de defeitos são os mais susceptíveis à corrosão. Os autores observaram que a maioria dos grãos que apresentam IGA na liga 2050-T8 foram aqueles orientados segundo o plano (111) em relação ao eletrólito. Isto ocorre porque os planos (111) são os mais

densos e, portanto, os que apresentam maior densidade de fase T1. Devido à existência de muitos contornos de subgrãos nos grãos poligonizados, a alta energia armazenada causa intensa reatividade desses grãos e IGA [26]. Por fim, o ataque com preservação dos contornos de grão e propagação cristalográfica são mostrados na Figura 57(e-f).

Com base nos resultados de imersão e análise por TEM, pode-se concluir que o ataque nas regiões de CLS na liga 2098-T351 ocorre de forma intragranular. Imagens de TEM da liga 2098-T351 mostraram que a fase T1 encontra-se finamente dispersa no interior dos grãos e em seus contornos. Portanto, diferenças de potencial significativas entre os grãos e os seus contornos não são estabelecidas e a corrosão ocorre de maneira a consumir todo o grão. Contudo, grãos orientados preferencialmente na direção dos esforços gerados pelo processo de estiramento podem apresentar bandas de discordâncias que são locais preferenciais para a precipitação da fase T1. Nesses casos, o ataque cristalográfico é favorecido.

5.2.1.4 Caracterização do ataque na amostra polida – ataque relacionado às partículas micrométricas

O ataque localizado relacionado às partículas micrométricas comuns as ligas de Al também foi caracterizado, Figura 58.

Figura 58 – Imagens de SEM da liga 2098-T351 polida após imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 2 h. (a) Superfície após ensaio de imersão; (b) superfície após limpeza em banho ultrassônico.

Fonte: autor da tese.

A Figura 58 revela que a corrosão associada às partículas constituintes micrométricas na liga 2098-T351 é ativada desde as primeiras horas de imersão. Ataque no entorno destas partículas e produtos de corrosão foram observados, Figura 58(a). O ataque corrosivo é associado à reação de redução do oxigênio sobre as partículas catódicas com ataque ao óxido de Al naturalmente formado, devido à alcalinização da região, seguido pelo ataque à liga metálica [148,149]. Portanto, a alcalinização local resulta em ataque químico do filme óxido e, conseqüentemente, perda do brilho metálico. Após remoção dos produtos de corrosão foi observado que no entorno destas partículas há formação de trincheiras, e em algumas regiões as partículas de menores dimensões foram destacadas da matriz, Figura 58(b).

Análises por EDS realizadas antes e após imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl sobre as partículas micrométricas, Figura 59, permitiram indicar a porcentagem em massa dos elementos presentes, Tabela 17 e Tabela 18. É importante ressaltar que elementos de baixa energia de ionização, ou seja, elementos mais leves, como o Li, por exemplo, têm baixos rendimentos de fluorescência. Assim, as intensidades dos picos de raios-X para este elemento são menores e não foram detectados pelos equipamentos utilizados neste trabalho.

Figura 59 - Partículas micrométricas presentes na liga 209-T351 antes (a) e após (b) imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

Tabela 17 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 59(a).

	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 1	4,49	0,13	50,14	0	0	0	13,94	30,9	0,39	0
Ponto 2	3,46	0,14	40,14	0	0	0	17,26	38,99	0	0
Ponto 3	4,95	0,17	35,62	0	0	0	18,66	40,55	0,06	0
Ponto 4	5,73	0,16	38,41	0,12	0	0	18,9	35,67	0,35	0,66
Ponto 5	5,41	0,17	41,06	0	0	0	17,22	36,16	0	0
Ponto 6	5,65	0,05	31,23	0	0	0	19,62	43,25	0,12	0,09
Ponto 7	5,26	0,24	35,69	0	0	0	17,29	41,16	0,36	0

Fonte: autor da tese.

Tabela 18 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após ensaio de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h, Figura 59(b).

	O	Mg	Al	Si	Cl	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 1	21,82	0,15	31,13	0,17	0,4	0	0	12,96	31,64	0,6	1,13
Ponto 2	19,66	0,2	56,73	0,25	0	0	0	5,96	16,25	0,38	0,57
Ponto 3	23,86	0,5	31,94	0,2	0	0	0	12,89	30,27	0,16	0,18
Ponto 4	14,22	0,24	73,77	0,11	0,4	0	1,8	0	7,61	0,57	1,27
Ponto 5	21,75	0,31	14,94	0,09	0,4	0	0	19,69	41,85	0,41	0,56
Ponto 6	21,69	0,22	62,08	0,29	0,35	0	2,14	0	9,64	0,57	3,01
Ponto 7	22,52	0,14	63,2	0,29	0,42	0	2,27	0	8,74	0,58	1,84
Ponto 8	14,42	0,37	77,73	0	0	0	0	0	5,66	0,42	1,4
Ponto 9	3,86	0,37	88,92	0	0	0	0	0	4,75	0,11	1,99

Fonte: autor da tese.

Os resultados de EDS mostraram variações acima do limite de detecção do equipamento para o O e Ag, redução no teor de Al e tendência à diminuição no teor de Fe de algumas partículas Al-Fe-Cu. Outras partículas, como as apresentadas na Figura 60, apresentaram aumento no teor de O, Ag e Cu, e redução no teor de Al devido à formação de óxidos, Tabela 19 e Tabela 20.

Figura 60 - Partículas micrométricas presentes na liga 2098-T351 antes (a) e após (b) imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

Tabela 19 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 60(a).

	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 01	4,03	0,07	33,99	0	0	0	20,03	41,66	0	0,22
Ponto 02	3,96	0,12	33,78	0	0	0	18,97	43,17	0	0
Ponto 03	4,47	0,11	32,66	0,2	0	0	18,94	43,21	0	0,41
Ponto 04	4,65	0,19	33,22	0	0	0	19,7	42,24	0	0
Ponto 05	4,59	0,28	32,81	0	0	0	20,12	41,47	0	0,73
Ponto 06	5,46	0,26	32,98	0	0	0	18,33	42,03	0,58	0,36

Fonte: autor da tese.

Tabela 20 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após ensaio de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h, Figura 60(b).

	O	Mg	Al	Si	Cl	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 01	17,86	0,27	5,03	0,19	0,35	0	0	18	57,3	0,16	0,83
Ponto 02	17,75	0,15	4,61	0,15	0	0	0	18,32	57,58	0	0,49
Ponto 03	17,05	0,16	4,69	0,12	0,27	0	0	17,91	58,78	0	0
Ponto 04	19,21	0,26	19,26	0,07	0	0	0	11,34	47,73	0,18	1,95
Ponto 05	18,63	0,34	4,92	0,13	0	0	0	19,82	55,67	0,18	0,31
Ponto 06	17,2	0,38	3,85	0,09	0	0	0	18,32	58,96	0	1,21

Fonte: autor da tese.

Por fim, outras partículas como as apresentadas na Figura 61, cujas análises são dadas na Tabela 21 e Tabela 22 não apresentaram variação significativa de composição durante o período de ensaio.

Figura 61 - Partículas micrométricas presentes na liga 2098-T351 antes (a) e após (b) imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

Tabela 21 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 antes do ensaio de imersão, Figura 61(a).

	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 01	5,28	0,12	43,57	0	0	0	16,31	33,71	0,16	0,86
Ponto 02	4,82	0,13	42,21	0	0	0	16,69	35,95	0,2	0
Ponto 03	4,81	0,27	43,76	0,06	0	0	16,5	34,38	0,12	0,1
Ponto 04	4,65	0,16	39,34	0	0	0	19,02	36,51	0,32	0
Ponto 05	4,73	0,04	35,44	0,05	0	0	20,31	39,11	0	0,34

Fonte: autor da tese.

Tabela 22 - Resultados de EDS, relativos à % em massa dos elementos presentes nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 após o ensaio de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h, Figura 61(b).

	O	Mg	Al	Si	Cl	Ti	Mn	Fe	Cu	Zr	Ag
Ponto 01	22,54	0,31	28,66	0,24	0,65	0	0	18,13	29,02	0,21	0,24
Ponto 02	22,62	0,23	22,49	0,27	0,46	0	0	19,26	34,23	0,04	0,39
Ponto 03	23,97	0,35	20,87	0,19	0,58	0	0	17,96	35,03	0,17	0,88
Ponto 04	24,17	0,3	15,69	0,12	0,66	0	0	19,76	38,49	0,01	0,81
Ponto 05	20,09	0,19	62,46	0,24	0,76	0	0	2,25	12,4	0,4	1,21
Ponto 06	7,07	0,28	83	0	0	0	0	0	4,73	0,27	4,64
Ponto 07	28,03	0,22	52,8	0,27	0,47	0	5,82	0	9,85	1,01	1,55

Fonte: autor da tese.

As partículas que não mostraram variação significativa no teor de Cu são aquelas classificadas como partículas de médio teor de Cu (razão Cu/Fe entre 0,5 e 2). Já as partículas que apresentaram variações significativas de composição após corrosão foram aquelas classificadas como alto teor de Cu (relação Cu/Fe maior que 2). Resultados similares foram descritos por Ma et al.

[17], os quais observaram que as partículas de baixo teor de Cu experimentam pouca dissolução, enquanto partículas de alto teor de Cu sofrem dissolução significativa e enriquecimento em Cu devido à dissolução de elementos altamente ativos, como Al e Li. Entretanto como mencionado anteriormente, não foi possível identificar a presença de Li nas partículas micrométricas. O aumento nos teores de Ag pode ser indicativo de processo de redeposição de elementos mais nobres. A Ag é um elemento mais nobre que o Al, sendo adicionado às ligas Al-Cu-Li para favorecer a precipitação da fase T1. Este elemento promove a dispersão uniforme da fase T1 na matriz [150,151]. Segundo Murayama et al. [150], átomos de Ag permanecem segregados nas interfaces de T1/matriz.

O mecanismo de redeposição de Cu é conhecido [117]. Boag et al. [117] propuseram um modelo de cooperação entre as partículas micrométricas na liga 2024. De acordo com os autores, enquanto a fase S é dissolvida, o Cu se redeposita sobre as partículas Al-Cu-Fe-Mn próximas às fases S ativas, o que acelera a corrosão com formação de trincheiras. Desta forma, o Cu e Ag relacionados à fase T1 redepositam sobre as regiões catódicas próximas às áreas ativas favorecendo o processo de corrosão. Mapas de EDS confirmaram a reposição desses elementos. Na Figura 62, pontos de redeposição de Ag são observados em uma região próxima as partículas micrométricas.

Figura 62 - Mapas de EDS da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl indicando a redeposição de Ag próximo as partícula catódicas ricas em Fe e Cu.

Fonte: autor da tese.

A Figura 63 evidencia sinais de Cu que extrapolam as regiões ricas em Fe indicando que próximo às partículas micrométricas, ou mesmo sobre elas, ocorre a redeposição deste elemento.

Figura 63 - Mapas de EDS da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl indicando a redeposição de Cu próximo as partículas catódicas ricas em Fe e Cu.

Fonte: autor da tese.

Além dos diferentes mecanismos associados à corrosão relativos às partículas micrométricas e a CLS, outro fator que indica a severidade do ataque é a profundidade de penetração. A Figura 64 apresenta os resultados de perfilometria ótica 3D obtidos para uma amostra na condição Pol. após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ em regiões de CLS e ataque associado às partículas.

Figura 64 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície da polida (Pol.) após imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. (a) Local de CLS; (b) local de corrosão relacionado às partículas micrométricas; (c) perfil de profundidade relativos às linhas tracejadas em (a) e (b).

Fonte: autor da tese.

Os resultados de perfilometria 3D mostram maior penetração do ataque nos locais de CLS em relação ao ataque associado às partículas micrométricas que apresentou baixa penetração. Quando os resultados da superfície CR são comparados aos da superfície Pol., nota-se que nesta última condição a liga 2098-T351 é mais ativa.

5.2.1.5 Caracterização da resposta eletroquímica da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas convencionais segundo o tipo de preparação da superfície

A Figura 65 apresenta a variação do potencial de circuito aberto (OCP) da liga 2098-T351 nas condições CR e Pol.

Figura 65 - Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) para a liga 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.) durante imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

Os resultados de OCP indicam variações de baixa amplitude do potencial da liga 2098-T351 na condição CR nas primeiras 14 h de imersão. Para períodos mais longos, há variação do OCP, relacionada às modificações nos tipos e concentrações de óxidos presentes na superfície. Na amostra Pol., a superfície mostra grande atividade eletroquímica, principalmente nas primeiras 4 h de imersão, mostrando alta atividade ao longo das 24 h de ensaio. Os resultados mostraram que ambas as superfícies são muito ativas na solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, porém menor atividade foi relacionada à amostra CR até 14 h de imersão. A observação da superfície mostrou acúmulo de produtos de corrosão desde o início do ensaio. Entretanto, a ativação de novas regiões foi observada entre 16 h e 24 h. Com a remoção da NSDL, ou seja, na condição Pol., a formação de pilhas galvânicas entre as partículas constituintes e a matriz, logo após o contato da superfície com a solução de NaCl, é favorecida devido à ação dos íons Cl^- sobre o filme passivo que se forma naturalmente sobre as ligas de Al.

A Figura 66 apresenta curvas de polarização catódicas e anódicas obtidas após diferentes tempos de imersão no OCP para ambas as condições de superfície, CR e Pol.

Figura 66 - Curvas de polarização (a) anódicas e (b) catódicas para a liga 2098-T351 polida (Pol.) e como recebida (CR) obtidas individualmente após diferentes tempos de imersão em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Diferenças foram observadas entre os comportamentos anódicos, Figura 66(a), das duas condições de superfície ensaiadas com indicação de pseudo-passividade para a superfície Pol. Na superfície CR as reações anódicas foram altamente despolarizadas, provavelmente pela presença das bandas ricas em Mg metálico. Ataque localizado na forma de pites foi observado para ambas as condições, exposta à solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl, desde as primeiras horas de imersão. Logo, o OCP é superior ao potencial de pite da liga. Por este motivo, chama-se pseudo-passivação à faixa de corrente praticamente constante com o potencial observada na condição Pol. A pseudo-passivação é relacionada ao óxido formado ao ar e sobre a matriz, logo após o polimento da superfície. O potencial de aumento de corrente pode ser denominado, portanto, de potencial de disparo de corrente anódica. (E_{dca}). Uma vez que o filme óxido sobre a liga 2098-T351 na condição CR é irregular e altamente defeituoso, a dissolução da liga é favorecida e a pseudo-passivação não é observada. Já no caso da superfície Pol., a presença de um filme óxido passivo remanescente, associado ao ataque localizado nas regiões de defeito deste óxido, favorece o

aprofundamento do ataque corrosivo. As reações anódicas na superfície Pol. são favorecidas com o tempo de exposição ao meio corrosivo, uma vez que a camada passiva é crescentemente atacada com o tempo de imersão, enquanto este efeito não é claramente identificado na superfície CR, Figura 66(a).

As curvas de polarização catódica mostram tendência à polarização com o tempo de ensaio para a superfície CR, Figura 66(b). Isto se deve provavelmente ao crescente acúmulo de produtos de corrosão nesta superfície. Além disso, maiores densidades de corrente catódica foram observadas para as amostras CR em relação às amostras Pol., indicando maior atividade média da superfície CR. Para ambas as condições superficiais, as curvas catódicas indicaram que o processo de corrosão é controlado por difusão.

Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para diferentes tempos de exposição ao meio corrosivo das superfícies Pol. e CR são apresentados na Figura 67.

Figura 67 – (a) Validação dos dados experimentais pela transformações de Kramers-Kronig; (b-d) diagramas de EIS da liga 2098-T351 nas condições como recebida (CR) e polida (Pol.) após diferentes tempos de imersão em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Os dados experimentais foram validados pela relação Kramers-Kronig, Figura 67(a). Para a superfície como recebida, CR, a impedância oscilou entre 4 h e 16 h. Os picos de ângulo de fase para esta condição ocorreram em valores próximos a 45° . Além disso, duas constantes de tempo são sugeridas; a primeira entre 1 Hz e 10 Hz, e a segunda, para frequências < 1 Hz. A superfície Pol. mostrou inicialmente maiores impedâncias em relação a CR, porém esta diminuiu continuamente com o tempo de imersão, indicando crescente ativação de áreas na superfície, como já observado pelas curvas de polarização catódica sobre a superfície Pol. A diminuição dos picos de ângulo de fase com o tempo também sugerem a degradação do filme óxido na superfície. Duas constantes de tempo são facilmente identificadas na superfície Pol.; a primeira entre 10 Hz a 100 Hz, e a segunda em frequências < 1 Hz. O deslocamento dos picos de ângulo de fase para frequências menores são indicativos da degradação do filme óxido.

Como mencionado anteriormente, as superfícies CR e Pol. apresentam características químicas e microestruturais diferentes. A despolarização das curvas catódicas em função do tempo, Figura 66, e a diminuição da impedância para a amostra Pol., Figura 67, indicam que novas áreas são ativadas em função do tempo. Já para a superfície CR, as curvas de polarização e as tendências de oscilação na impedância indicam que a atividade da amostra é afetada pelas modificações que ocorrem na superfície em função do tempo de imersão. O acúmulo de produtos de corrosão são os prováveis responsáveis pelo aumento de impedância entre 4 h e 6 h e, as oscilações de impedância, relacionam-se à remoção desses produtos de corrosão da superfície. A polarização das reações na superfície CR indica alta ativação nas primeiras horas, Figura 66. Com o tempo, há pouca ativação de novas regiões. O deslocamento dos picos de ângulo de fase no caso da superfície Pol., para frequências menores em função do tempo, indica a degradação do óxido protetor. Para a superfície CR, a NSDL é ativada em áreas maiores. Desta forma, os processos de corrosão com resposta em frequências menores possuem influência sobre a primeira constante de tempo, associada com óxidos e produtos de corrosão.

Com relação aos processos corrosivos, tanto as curvas de polarização como os ensaios de impedância indicaram influência de processos de difusão. Observa-se, entretanto, que enquanto para a superfície CR o pico de ângulo de fase relativo à difusão (45°) é observado nas primeiras horas de imersão, para a superfície Pol., o pico de ângulo de fase aproxima-se de 45° com o tempo de ensaio. Esses resultados apoiam a hipótese de alta atividade da NSDL nas primeiras horas de imersão o que explica a influência de processos difusionais no processo de corrosão. Com o tempo, a formação de óxidos na superfície, bem como a remoção dos produtos de corrosão da superfície CR favorecem a difusão das espécies até a superfície ativa da liga. Já quando a atividade da superfície é menor, os processos transferência de carga contribuem para o mecanismo de corrosão. No caso da amostra Pol., o controle da corrosão é misto, inicialmente, devido à presença de um filme passivo poroso onde as reações são controladas pelo movimento dos íons nesses poros seguido de processo de transferência de carga nas regiões em que o metal é exposto. Entretanto, com a degradação do óxido e desenvolvimento de CSL, a superfície torna-se muito ativa, os processos de transferências de carga ocorrem mais rapidamente e o controle difusional é mais significativo.

5.2.1.6 Caracterização da resposta eletroquímica da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas locais segundo o tipo de preparação da superfície

A Figura 68 mostra resultados obtidos por microcópico eletroquímico (SECM) para os dois tipos de superfícies, Pol. e CR, no modo gerador/coletor.

Figura 68 – Correlação entre mapas de SECM no modo gerador/coletor com sonda polarizada em 0 V (oxidação do H_2) e características do ataque corrosivo na liga 2098-T351 com a superfície nas condições (a-b) como recebida (CR) e (c-d) polida (Pol.) após imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 90 min.

Fonte: autor da tese.

Quando a ponta que varre a superfície da amostra é polarizada para o potencial de oxidação do H_2 no modo gerador/coletor, o hidrogênio gasoso é oxidado a H^+ . Observa-se, portanto, maiores correntes de oxidação do H_2 na superfície Pol., Figura 68(c), devido à maior produção deste gás na superfície. Este comportamento está relacionado à maior susceptibilidade desta superfície à CLS, Figura 69(d). Os locais de CLS são caracterizados pela evolução de hidrogênio, Figura 69, como resultado da redução do H^+ no seu interior. O aumento da concentração de H^+ no interior do pite causa acidificação local e catalisa o processo de penetração do ataque.

Figura 69 - Superfície de uma amostra polida onde bolhas de hidrogênio são vistas evoluindo dos locais de corrosão localizada severa (CLS).

Fonte: autor da tese.

Durante o processo de corrosão, no interior do pite, ocorre oxidação do metal com formação de cátions metálicos, seguida pela hidrólise e acidificação do meio. Os elétrons gerados pelas reações de oxidação são consumidos pela reação catódica, dentro ou na “abertura” do pite, pela redução dos íons hidrogênio, resultando na evolução de H_2 da superfície, conforme ilustrado na Figura 70. Nas áreas catódicas externas ao pite, em meios aproximadamente neutros, como é o caso do meio deste estudo ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl) ocorrem, predominantemente, reações catódicas de redução de oxigênio com formação de íons hidroxila. A Figura 70 ilustra o mecanismo de corrosão proposto relacionado à superfície Pol. Durante o ensaio SECM, como a ponta da sonda está polarizada em 0 V, o hidrogênio gasoso gerado na superfície da liga é oxidado para H^+ . A corrente resultante dessa reação é então medida, e uma relação entre a corrente de oxidação do H_2 e a atividade da superfície pode ser estabelecida. Grandes quantidades de hidrogênio gasoso e aumento de corrente de oxidação representam maior atividade da região analisada em relação às demais áreas da superfície. Para a superfície CR (Figura 68(b)) as variações de correntes de oxidação são menores em relação amostra Pol. (Figura 68(a)). Isto porque o ataque nessa condição está relacionado com regiões nas bandas de óxido de Mg, ricas em Mg metálico. Apesar das regiões ricas em Mg metálico serem localizadas, o ataque é superficial e as correntes

associadas foram pequenas. Portanto, a amostra Pol. apresentou maior atividade local relativa aos locais de CLS.

Figura 70 - Diagrama esquemático do processo de corrosão localizada com geração de hidrogênio gasoso nas regiões anódicas da liga 2098-T351 polida (Pol.); (b) bolhas de hidrogênio capturadas pela sonda do SECM;

Fonte: autor da tese.

Ensaio de LEIS também foram realizados de modo a se caracterizar eletroquimicamente a superfície da liga 2098-T351 em função de sua admitância, Figura 71.

Figura 71 - Mapas de LEIS para a liga 2098-T351 (a) polida (Pol.) e (b) como recebida (CR) imersas em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por 120 min. para a frequência de 10 Hz.

Fonte: autor da tese.

Os resultados de LEIS mostrados na Figura 71 indicam maiores valores de admitância para a superfície Pol. em relação à CR. A admitância é o inverso da impedância, ou seja, quanto maior o valor de admitância menor é a resistência à corrosão do eletrodo. Portanto, ao contrário do que foi observado pela técnica de EIS (Figura 67), cujos valores de impedância obtidos representam valores

médios, relativos a toda área em contato com o eletrólito, na frequência de 10 Hz, utilizando-se LEIS, a superfície Pol. apresentou-se menor resistência à corrosão em relação às regiões de CLS.

As diferenças entre o comportamento das duas superfícies em corrosão são devidas à grande diferença de composição e estrutura das superfícies Pol. e CR, conforme mostrado anteriormente. Estes resultados mostram a importância de se caracterizar, tanto quimicamente quanto eletroquimicamente, a superfície da liga em estudo. Além disso, devem-se levar em consideração as condições de uso na prática e as adotadas em estudos de laboratório. A análise das diferentes superfícies de uma liga de Al por diferentes técnicas eletroquímicas também se mostrou importante para a caracterização da resistência à corrosão dessas ligas. A utilização de técnicas eletroquímicas convencionais pode levar à conclusões imprecisas, caso estas não sejam correlacionadas com a superfície e com os resultados de técnicas locais.

As técnicas eletroquímicas convencionais fornecem valores de corrente médias relacionadas à área exposta ao meio corrosivo. Como observado, a amostra CR apresentou grandes áreas ativas, relativas às bandas de óxido distribuídas sobre toda a superfície da amostra. Além disso, defeitos e porosidades foram observados. Entretanto, os sítios de CLS da amostra Pol. apresentam maiores densidades de corrente, como observado pelos mapas de SECM e LEIS. Quando a amostra Pol. é imersa em solução aerada com $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, as regiões de maior densidade de corrente são aquelas associadas aos locais de CLS, porém, grande parte da área exposta da amostra está sujeita apenas ao ataque corrosivo relacionado às partículas micrométricas cujas correntes anódicas são comparativamente baixas.

Os resultados de polarização indicaram que a amostra polida apresenta pseudo-passivação e potencial de disparo da corrente em torno de $-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{KCl(sat)}}$. Este potencial pode estar relacionado à CLS. Como mostrado pelo ensaio de imersão, o processo de corrosão relativo às partículas micrométricas inicia-se desde as primeiras horas de imersão. Entretanto,

aparentemente, apenas quando a amostra atinge potenciais próximos a de $-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{KCl(sat)}}$ ocorre o disparo da corrente devido à CLS. O comportamento pseudo-passivo é explicado pela presença de filme passivo sobre grande fração da área da superfície exposta, apesar de já estar ocorrendo ataque localizado nas regiões das partículas micrométricas. Além disso, a CLS ocorre em grãos específicos, enquanto a corrosão associada às partículas, apesar de local, estende-se por áreas maiores favorecendo o aparecimento do potencial de disparo de corrente (E_{dca}). Com o tempo de exposição ao meio corrosivo, outros locais de CLS são ativados e amostra é despolarizada. Ainda sobre a importância do uso de técnicas locais, ressalta-se que, como a área analisada pelo ensaio de LEIS é reduzida, as correntes relativas aos locais de CLS são medidas localmente e mostram-se maiores para a amostra Pol. em relação à amostra CR, ratificando a importância dessas técnicas na avaliação da resistência à corrosão das ligas de Al.

5.2.2 Comparação da resistência à corrosão por pite da liga 2098-T351 com a liga de alumínio convencional 2024-T3

Como mencionado anteriormente, a liga 2098-T351 foi desenvolvida com o objetivo de substituir ligas de Al convencionais da série 2XXX na indústria aeronáutica, como a liga 2024-T3. Neste item, a resistência e os mecanismos de corrosão de ambas as ligas são comparados. A Figura 72 apresenta imagens das superfícies de ambas as ligas, 2024-T3 e 2098-T351, após 5 min de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 72 - Superfície das ligas (a-c) 2024-T3 e (d-f) 2098-T351 após 5 min de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

A comparação entre áreas equivalentes das duas ligas mostra que a liga 2024-T3 é mais “poluída” em termos de quantidade de partículas micrométricas do que a liga 2098-T351. Com isso, o número de áreas de ativação para a superfície da liga 2024-T3, Figura 72(a), é maior que para a liga 2098-T351, Figura 72(d). É observado também que, enquanto na liga 2024-T3 regiões específicas de algumas partículas micrométricas são atacadas, Figura 72(b) e (c), na liga 2098-T351 o ataque ocorre principalmente no entorno da partícula, Figura 72(e) e (f). Além disso, maior quantidade de cavidades relativas ao desprendimento de partículas micrométricas e pites mais profundos foram associados à liga 2024-T3.

O mecanismo de corrosão na liga AA2024-T3 é relacionado às partículas micrométricas [111,114–117,152,153]. Essas partículas são de natureza catódica (Al-Fe-Cu-Mn(Si)) ou anódica (Al-Cu-Mg) em relação à matriz [111]. As partículas catódicas de (Al-Fe-Mn) estão associadas à corrosão que resulta

em trincheiras. Já as partículas anódicas em relação à matriz, conhecidas como fase S (Al.Cu-Mg), são associadas à corrosão por pites com propagação intergranular (IGC), particularmente nas regiões onde há aglomeração dessas partículas (*clusters*) [111,114–117,152,153].

Apesar de não ser observado o desenvolvimento de IGC nos primeiros minutos de imersão, os resultados indicam forte atividade das partículas anódicas, uma vez que muitas foram associadas ao ataque corrosivo e, até mesmo cavidades foram observadas para tempos curtos de imersão. É observado também que há heterogeneidades nas partículas da liga 2024-T3, uma vez que algumas são totalmente consumidas, enquanto outras apresentam ataque em regiões específicas. Esta observação está de acordo com o trabalho de Queiroz [148].

No caso da liga 2098-T351, o mecanismo de corrosão é associado às partículas micrométricas e à fase nanométrica T1. As partículas micrométricas nessa liga apresentam natureza catódica em relação à matriz e são constituídas principalmente de Al-Cu e Al-Cu-Fe. Já a fase T1 (Al_2CuLi), nanométrica, é anódica em relação à matriz [53,154]. Da mesma forma que na liga 2024-T3, as partículas micrométricas catódicas na liga 2098-T351 são responsáveis pelo mecanismo de corrosão que resulta em trincheiras [23,44,45], enquanto o mecanismo associado à fase T1 é o de corrosão por pite [18,44,45,53].

A Figura 73 mostra a superfície da liga 2024-T3 após períodos de imersão na solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl correspondentes à 15 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h, respectivamente.

Figura 73 - Superfície da liga 2024-T3 após vários tempos de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.

Fonte: autor da tese.

Os resultados indicaram que superficialmente não há variação significativa das características de corrosão, com relação às regiões de partículas ativadas pela corrosão, após ativação inicial das regiões relacionadas a estas partículas até um período total de 4 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. A Figura 74 apresenta uma ampliação da região tracejada na Figura 73.

Figura 74 - Observação de partículas micrométricas atacadas na superfície da liga 2024-T3 após diferentes tempos de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.

Fonte: autor da tese.

Como mencionado anteriormente, pouca modificação foi observada nas partículas após o período inicial de imersão. Os resultados indicam a estabilidade do processo corrosivo na superfície, mas não indicam o que pode estar ocorrendo em profundidade de penetração da corrosão. O monitoramento da corrosão em partículas da liga 2024-T3, que inicialmente não foram atacadas, também foi realizado, Figura 75.

Figura 75 - Observação de partículas micrométricas na superfície da liga 2024-T3 após diferentes tempos de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.

Fonte: autor da tese.

A ausência da corrosão no entorno da partícula maior da Figura 75 indica que a ativação dessas partículas é mais lenta. Resultado semelhante foi obtido por Queiroz [148]. De acordo com a autora, há ataque seletivo das partículas micrométricas na liga 2024-T3, sendo que as partículas de fase S são as mais ativas. Além disso, a presença de partículas mais ativas próximas às de Al-Fe-Cu-Mn (Si) pode favorecer a proteção catódica destas.

A superfície da liga 2098-T351 também foi monitorada em função do tempo de imersão, Figura 76.

Figura 76 - Superfície da liga 2098-T351 após vários tempos de exposição em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.

Fonte: autor da tese.

Os resultados para a liga 2098-T351 também indicaram que não há variação significativa das características de corrosão relacionadas às partículas micrométricas após ativação inicial das micropilhas em torno destas partículas, até o período total de 4 h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. É observado também o destacamento de partículas menores que ocorrem com o tempo de imersão, Figura 76(c), (d) e (e). A Figura 77 apresenta uma ampliação da região tracejada na Figura 76.

Figura 77 - Observação de partículas micrométricas na superfície da liga 2098-T351 após diferentes tempos de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h.

Fonte: autor da tese.

A corrosão na liga 2098-T351 ocorre na matriz no entorno das partículas, Al-Fe-Cu e Al-Cu, como seria esperado uma vez que essas são catódicas em relação à matriz. Com o tempo de ensaio heterogeneidades, bem como a morfologia destas partículas são definidas (setas pretas). A caracterização por EDS pontual foi realizada nas partículas micrométricas da liga 2098-T351 que apresentaram corrosão por trincheiras para tempos curtos de imersão, Figura 78.

Figura 78 - (a) Partículas micrométricas na superfície da liga 2098-T351 após 5 min de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (b) Composição média das partículas; (c) Relação Cu/Fe.

Fonte: autor da tese.

De acordo com a Figura 78(a), as partículas ativadas desde os primeiros minutos de imersão correspondem tanto as partículas Al-Cu, como partículas do Al-Cu-Fe. A Figura 78(b) apresenta a composição química média dessas partículas após 5 min de imersão em solução ensaio. A relação Cu/Fe das partículas Al-Cu-Fe, Figura 78(c), mostra que estas partículas apresentam alto teor de Cu (relação entre 2,2 e 3,2). De acordo com Ma et al. [17,23,155], a formação de trincheiras no entorno das partículas micrométricas está associada às partículas com alto teor de Cu, uma vez que estas apresentariam acoplamento microgalvânico relativamente forte. Ainda, segundo os autores, a formação de diferentes tipos de partículas constituintes ocorre durante o processamento termomecânico. As partículas contendo alto teor de Cu se formariam durante a fundição, enquanto as partículas de baixo teor de Cu resultariam da difusão deste elemento para a matriz durante o processamento termomecânico. Desta forma, os átomos de Cu na região externa das partículas formadas originalmente se difundem para a matriz de liga e partículas heterogêneas, com núcleos de alto teor de Cu e adjacências de

baixo teor de Cu, são formadas. Essas partículas de alto teor de Cu também foram associadas à presença de Li, o que resulta em maior atividade dessas partículas.

Neste estudo, a caracterização das partículas micrométricas revelou que estas são, em sua maioria, partículas de alto teor de Cu, favorecendo assim o aparecimento de trincheiras, pelo ataque da matriz no entorno, desde as primeiras horas de imersão.

Durante o período de imersão não foi observado o desenvolvimento de locais de CLS, entre 5 min e 15 min de imersão. Entretanto, quando a liga 2098-T351 foi mantida em imersão contínua por 15 min em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, locais de CLS foram observados na superfície, Figura 79.

Figura 79 - Desenvolvimento da corrosão localizada severa (CLS) após 15 min de imersão contínua da liga 2098-T351 em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

A Figura 79 indica que nos primeiros minutos de imersão, nos locais de CLS, a propagação da corrosão ocorre via contornos de subgrão, porém o ataque também ocorre no interior dos grãos. Segundo Guérin et al. [26,55], a natureza dos contornos de grão ou subgrãos está relacionada com o nível de desarranjo.

Assim, contornos com alto grau de desarranjo atômico são mais reativos. Segundo estes autores, de um total de 50 interfaces avaliadas da liga 2050-T34, 70 % das interfaces corroídas eram contornos de grãos, enquanto apenas 30 % eram contornos de subgrão. Kim et al. [156] também observaram contornos de subgrãos mais resistentes à corrosão, devido à menor energia a eles associada. Entretanto, neste estudo, aparentemente a maior resistência à corrosão foi observada para os contornos de grãos, uma vez que as áreas atacadas observadas são menores do que os grãos da liga observados pela caracterização microestrutural. Análises de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) são importantes para compreender melhor as características desses contornos mais susceptíveis à corrosão.

A ausência de locais de CLS após os 15 min de imersão com remoção da amostra após 5 min de exposição no caso da liga 2098-T351 e o aparecimento de CLS, quando a imersão é feita de forma contínua, indicam que a forma como a liga é exposta ao meio corrosivo também influencia no mecanismo de corrosão. Aparentemente, a interrupção do processo de corrosão pela remoção do meio corrosivo, secagem e observação microscópica, afetou as condições da superfície e retardou o desenvolvimento da CLS. Entretanto, o ataque no entorno das partículas micrométricas resultando na formação de trincheiras foi mais rápido do que o aparecimento dos locais de CLS.

Os efeitos da realização de ensaios de imersão cíclicos e contínuos sobre os mecanismos de corrosão da liga de Al-Cu-Li 2050 foram abordados por Guérin *et. al.* [26] e Laringnon et al. [157]. De acordo com os autores, os ensaios cíclicos favorecem a propagação dos pites, entretanto, como observado neste trabalho, para tempos curtos de imersão isto não ocorreu para o desenvolvimento da CLS na liga 2098-T351 e a cinética de propagação desta forma de corrosão foi mais rápida para a amostra imersa continuamente, pelo mesmo período de tempo.

A observação das superfícies das ligas 2024-T3 e 2098-T351, para tempos longos de imersão, são mostradas na Figura 80 e Figura 81.

Figura 80 - Evolução do ataque corrosivo na liga 2024-T3 após imersão em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por 24 h. (a) superfície após 2 h de imersão; (b) após 4 h; (c) após 8 h; (d) após 12 h; (e) após 16 h e; (f) após 24 h.

Fonte: autor da tese.

Figura 81 - Evolução do ataque corrosivo na liga 2098-T351 durante imersão em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por 24 h. Superfície após (a) 2 h de imersão; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h e; (f) 24 h.

Fonte: autor da tese.

A observação da superfície de ambas as ligas, para tempos longos de imersão, revelou ataque relacionado às partículas micrométricas de forma bem distribuída sobre toda a superfície da liga 2024-T3, evidenciando estabilidade do processo corrosivo, com formação de produtos de corrosão, inicialmente sobre as partículas micrométricas, mas com o passar do tempo se espalhando pela matriz. Foi observado também que o ataque com as características de

CLS (círculos amarelos) só são facilmente identificados após 16 h de imersão. Já para a liga 2098-T351, a ativação das partículas micrométricas permanece por tempos maiores de imersão. Entretanto, os locais de CLS (círculos vermelhos), são identificados desde as primeiras horas de imersão, atingem áreas maiores e, por este motivo, as áreas catódicamente protegidas são mais largas. Na Figura 82, a diferença de dimensões entre a CLS na liga 2024-T3 (Figura 82(a)) e 2098-T351 (Figura 82(b)) pode ser comparada.

Figura 82 - Micrografias ótica dos locais de corrosão localizada severa (CLS) para as ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

As partículas micrométricas presentes nas ligas de Al atuam como pontos de defeitos no filme óxido que se formam naturalmente sobre esses materiais. Como a liga 2024-T3 é composta de uma grande quantidade de partículas micrométricas do tipo Al-Cu-Fe-Mn (catódica em relação à matriz) e Al-Cu-Mg (anódica em relação à matriz), o principal mecanismo de corrosão nesta liga está associado ao ataque às partículas micrométricas de fase S [114–116]. Esta fase está distribuída uniformemente sobre a superfície, representando cerca de 60 % do total das partículas micrométricas presentes na liga [111]. Assim, a grande quantidade de partículas micrométricas de fase S torna esta liga altamente suscetível à corrosão localizada.

Para a liga 2098-T351, os locais de CLS apresentaram dimensões maiores, Figura 82(b), quando comparados com a liga 2024-T3, Figura 82(a). No caso da liga 2098-T351, os locais de CLS estão associados à fase nanométrica T1

que precipita preferencialmente em grãos altamente deformados devido à maior densidade de discordâncias neles contidas [18,55]. O mecanismo de corrosão proposto para o ataque de corrosão relacionado à fase T1 tem início com a dissolução preferencial do Li, o que leva ao enriquecimento da mesma em Cu [53,154,158]. Como consequência, as partículas enriquecidas em Cu, tornam-se catódicas promovendo a dissolução da matriz no seu entorno.

A dissolução da matriz em torno das partículas catódicas também evoluiu em função do tempo de imersão. Em ambas as ligas, o ataque no entorno das partículas catódicas enfraqueceu a interface partícula/matriz, levando à formação de cavidades, Figura 83 e, eventualmente, “limpeza” da matriz.

Figura 83 - Imagens da liga (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após 24 h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl mostrando a presença de cavidades na matriz geradas pelo enfraquecimento da interface partícula/matriz pelo processo de corrosão.

Fonte: autor da tese.

A comparação das superfícies das duas ligas após 24h de exposição à solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl mostrou morfologias e mecanismos de ataque diferentes, Figura 84.

Figura 84 - Características dos locais de corrosão localizada severa (CLS) nas ligas (a-b) 2024-T3 e (c-d) 2098-T351 após 24 h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; (a-c) imagens da superfície; (b-d) imagens da seção transversal.

Fonte: autor da tese.

Enquanto na liga 2024-T3 foi observada a IGC, Figura 84(a), na liga 2098-T351 ocorreu a IGA, Figura 84(c). Apesar das áreas afetadas pela CLS serem muito maiores para a liga 2098-T351, imagens da seção transversal dessas regiões mostram que a penetração do ataque foi maior na liga 2024-T3 (cerca de $55 \mu\text{m}$) do que na liga 2098-T351 (aproximadamente $20 \mu\text{m}$), Figura 84(b) e (d). Como observado pelas análises de TEM, a suscetibilidade da liga 2098-T351 à IGA está relacionada à precipitação da fase T1, tanto no interior do grão quanto nos seus contornos. Como neste caso os contornos de grãos e seu interior apresentam potenciais similares, o acoplamento galvânico entre ambos é reduzido não ocorrendo a IGC. Resultado semelhante foi observado por Guérin et al. [26].

5.2.2.1 Correlação entre a resposta eletroquímica obtida por técnicas convencionais e a propagação do ataque corrosivo

Na Figura 85 são apresentadas curvas de variação do OCP com o tempo de imersão para ambas as ligas, 2024-T3 e 2098-T351, em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Figura 85 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto (OCP) das ligas 2024-T3 e 2098-T351 em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Fonte: autor da tese.

Oscilações no potencial das ligas 2024-T3 e 2098-T351 foram observadas durante todo o tempo de exposição à solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Elementos de liga em solução sólida contribuem para o aumento ou diminuição do potencial das ligas de Al [38]. O efeito da adição de Cu no aumento do potencial de ligas de Al já foi estabelecido [38,159]. A adição de Cu ao Al, quando em solução sólida, altera o potencial do eletrodo na direção catódica a taxas de $0,047 \text{ V/\% massa}$ ($0,112 \text{ V/\% atômica}$). Portanto, a adição de Li que é um elemento mais eletronegativo e o menor teor de Cu presente na liga 2098-

T351 em relação à liga 2024-T3, Tabela 7, são as causas dos menores valores de potencial para a liga 2098-T351.

Inicialmente, ambas as ligas apresentaram aumento do potencial, possivelmente relativo à dissolução preferencial dos elementos mais ativos, Mg no caso da liga 2024-T3, e Li no caso da liga 2098-T351, bem como o espessamento da camada de óxido que se forma naturalmente sobre o Al pela imersão em meio aerado [160]. Em seguida, a queda de potencial pode ser explicada pelo ataque ao filme óxido com o tempo de exposição ao meio corrosivo, contendo Cl^- , nas regiões das partículas micrométricas. A maior frequência de oscilações no caso da liga 2024-T3 é relacionada com a maior densidade de partículas nesta liga em comparação à liga 2098-T351, uma vez que estas partículas atuam como descontinuidades no filme óxido [26,161]. Como observado anteriormente, após 5 min de imersão, já eram observados ataques corrosivos na forma de pite, trincheiras e cavidades na superfície. A continuidade das oscilações ao longo das 24 h de ensaio mostra que a atividade eletroquímica na superfície das duas ligas foi contínua durante o período de exposição ao meio.

Na liga 2024-T3, a ativação das partículas de fase S é mais rápida do que das partículas ricas em Mn, resultando na remoção de parte das partículas da superfície [148]. Para a liga 2098-T351, o ataque da matriz em volta das partículas micrométricas contribui para as oscilações de OCP observadas. Entretanto, o ataque localizado relacionado à fase rica em Li (fase T1) tem sido reportado como a principal causa do ataque localizado severo nessas ligas [45,162,163].

As curvas de polarização anódica e catódica de ambas as ligas, em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, são mostradas na Figura 86.

Figura 86 - Curvas de polarização (a) anódica e (b) catódica obtidas após 30 min de imersão na solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl para as ligas 2024-T3 e 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

As baixas densidades de corrente no potencial de corrosão para as duas ligas sugerem comportamento pseudo-passivo, Figura 86(a), uma vez que ataque localizado e pites foram observados mesmo quando os tempos de imersão são curtos. Entretanto, sendo a polarização uma medida da cinética da reação na interface da amostra/solução, os resultados mostram que para um valor de sobrepotencial anódico de 100 mV a cinética de dissolução na liga 2024-T3 é maior. Além disso, o comportamento pseudo-passivo abrange uma faixa maior de potenciais na liga 2098-T351 em relação à liga 2024-T3, a qual apresenta maior potencial de corrosão em relação à liga 2098-T351. Para ambas as ligas o potencial de disparo de corrente foi da ordem de -0,35 V vs. Ag/AgCl_{KCl(sat)}.

A maior susceptibilidade ao ataque localizado na liga 2024-T3 está associada à maior densidade de partículas micrométricas constituintes nesta liga o que resulta em maior área de filme óxido preservado na liga 2098-T351.

Levando em consideração os mecanismos de corrosão na liga 2024-T3, corrosão por pite foi associada principalmente a aglomerados de partículas constituintes (partículas de fase S em particular) devido à maior atividade destas regiões. Ilevbare et al. [96] mostraram que o potencial da matriz nas áreas livres de precipitados intermetálicos é maior do que naqueles com

intermetálicos, resultando em células microgalvânicas e ataque localizado. Como as partículas da fase S representam a maior quantidade de partículas micrométricas e estas são distribuídas sobre a superfície exposta, o filme óxido é menos resistente à quebra. Por este motivo, as oscilações na curva para a liga 2024-T3 são bem mais evidentes desde os primeiros instantes de imersão. Já os principais locais anódicos na liga 2098-T351 são relativos a regiões de CSL.

Com relação às curvas catódicas, Figura 86(b), estas não apresentaram diferenças. No enxerto da Figura 86(b) as curvas são comparadas a partir do mesmo valor de E_{corr} , mostrando que estas apresentam valores semelhantes em termos de correntes médias catódicas. Para ambas as ligas o mecanismo de corrosão é controlado por processos difusionais.

As Figura 87 e Figura 88 mostram as características da superfície da liga 2098-T351 imersa em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e imediatamente polarizadas a potenciais abaixo e acima do E_{dca} vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}).

Figura 87 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 após imersão seguida de polarização em potencial abaixo do E_{dca} vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}). Na figura (a-b) Regiões de destacamento de partículas e ataque da matriz, em (c), o ataque por trincheiras também é observado e em (d), o ataque da matriz entre partículas é observado.

Fonte: autor da tese.

Figura 88 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 após imersão e polarização imediata acima de E_{dca} vs. $Ag/AgCl_{KCl(sat)}$. Regiões de desenvolvimento de corrosão localizada severa (CLS) são observados em (a, c, d, e, f) e em (b) o ataque por trincheiras e destacamento de partículas também são observados.

Fonte: autor da tese.

A liga 2098-T351 polarizada para valores abaixo de E_{dca} vs. $Ag/AgCl_{KCl(sat)}$ mostrou ataques no entorno das partículas micrométricas e destacamento de algumas dessas partículas, Figura 87. Entretanto, para polarização em potenciais acima de E_{dca} vs. $Ag/AgCl$, ataque foi concentrado na região interna aos grãos indicando a presença de CLS. Além disso, as regiões mais escuras (setas amarelas) indicam maior penetração do ataque, portanto com predominância das reações anódicas.

Em meios neutros e aerados, caso deste estudo, a reação catódica predominante na superfície da liga de Al é a redução do oxigênio com formação de íons hidroxila. Observações da superfície após ensaio indicaram que regiões da matriz no entorno das partículas constituintes foram atacadas. Como já mencionado, este comportamento está relacionado à alcalinização local do meio e ataque ao filme passivo ao redor das partículas.

A cinética do processo de corrosão das ligas 2098-T351 e 2024-T3 também foi avaliada por EIS para períodos longos de imersão. A Figura 89 apresenta os diagramas de EIS para a liga 2098-T351 em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl após 4, 8, 12 e 24 h de imersão.

Figura 89 – (a) Diagrama de EIS com transformada de Kramers-Kronig; (b-c) diagramas de EIS experimentais da liga 2098-T351 em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl após vários tempos.

Fonte: autor da tese.

A transformada de Kramers-Kronig que utiliza os dados experimentais do eixo real para calcular o eixo imaginário, permitiu validar os dados medidos, Figura 89(a). Os diagramas de impedância, Figura 89(b-d), indicam a presença de duas constantes de tempo. O arco capacitivo na região de médias frequências, aproximadamente 10 Hz, relaciona-se ao óxido natural poroso e as reações na interface do metal exposto/eletrólito [26,41,164–166]. A segunda constante de tempo na região de baixa frequência, aproximadamente 0,01 Hz, relaciona-se aos processos de corrosão controlados por difusão [26,164–166]. Para a liga 2098-T351 um comportamento típico de difusão de íons através da interface meta/óxido/eletrólito é observado a baixas frequências.

A Figura 90 apresenta os diagramas de EIS para a liga 2024-T3 em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl após 4, 8, 12 e 24 h de imersão. Os diagramas de EIS mostraram comportamentos eletroquímicos pouco diferentes para as duas ligas, principalmente na região das baixas frequências. Na liga 2024-T3 a influência dos processos difusionais é significativo, exercendo efeito na constante de tempo a médias frequências e impedindo a definição do arco.

Figura 90 - (a) Diagramas de EIS com transformada de Kramers-Kronig; (b-c) diagramas de EIS experimentais da liga 2024-T3 em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl após vários tempos.

Fonte: autor da tese.

Os resultados novamente foram validados utilizando a transformada de Kramers-Kronig, Figura 90(a). Os diagramas de impedância, Figura 90(b-d), indicam a presença de duas constantes de tempo. O arco capacitivo na região de médias frequências é relacionado ao óxido remanescente e processos corrosivos no metal exposto e, na região de baixas frequências, novamente a constante de tempo é relacionada ao processo de corrosão controlado por difusão. Os diagramas de Bode comparativos das duas ligas para 12h e 24h de imersão são mostrados na Figura 91. Nestes períodos de ensaio, maiores impedâncias foram relacionadas com a liga 2024-T3, o que se explica pela maior proporção de área afetada pela corrosão no caso da liga 2098-T351 nestes períodos de ensaio. Os picos em ângulos de fase maiores e em maiores frequências para a liga 2098-T351, apoiam a indicação de filmes óxidos mais protetores nesta liga quando comparada à liga 2024-T3, Figura 91(b).

Figura 91 - Comparação entre os resultados de EIS da liga 2098-T351 e 2024-T3 imersa em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl por 12 e 24 h. (a) Diagrama do $|Z|$ vs. Frequência; (b) Diagrama de fase.

Fonte: autor da tese.

A Figura 92 mostra micrografias das ligas 2024-T3 e 2098-T351 após 24 h em solução 0,005 mol L⁻¹, seguidas de ensaio de EIS. A corrosão foi mais bem distribuída sobre a superfície da liga 2024-T3, Figura 92 (a), com locais CLS menores e, parcialmente encobertos por produto de corrosão. No caso da liga 2098-T351, ataques de CLS foram mais intensos com regiões afetadas maiores, conforme ilustrado pelas áreas maiores e mais escuras (indicadas por setas) no centro das regiões protegidas catódicamente, Figura 92(b). Uma vez que os resultados de EIS são baseados em médias das correntes da superfície, as áreas anódicas maiores na liga 2098-T351 explicam as menores impedâncias para esta liga.

Figura 92 - Superfície das ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após ensaio de EIS por 24 h em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

O efeito do tempo de imersão sobre o comportamento eletroquímico da liga 2024-T847 foi discutido por Keddam et al. [41]. Segundo os autores, tanto o potencial de corrosão quanto a corrente de corrosão são reduzidos com o passar do tempo de imersão. Os autores atribuíram essa queda a uma diminuição na taxa da reação catódica, uma vez que esta é a reação limitante. Guérin et al. [26] relacionaram resultados similares ao tamanho dos defeitos de corrosão. De acordo com os autores, para tempos curtos de imersão, as reações catódicas correspondem à redução de oxigênio na superfície da liga. Em paralelo, à medida que a corrosão intergranular se propaga, devido à acidificação local na ponta do defeito de corrosão, ocorre a redução de H^+ dentro do pite. Contudo, após longos períodos de imersão e acúmulo de produtos de corrosão, sobre estes pites, o contato com o eletrólito externo é perdido e, no interior tem-se um eletrólito enriquecido em Cl^- , onde a principal reação catódica passa a ser a redução de H^+ . Portanto a reação de redução do oxigênio não ocorre dentro dos defeitos de corrosão sendo limitada à superfície da amostra, o que diminui as taxas das reações eletroquímicas. Isto explica a aparente estabilidade da corrosão na liga 2024-T3 com pouca variação nas curvas de EIS com o tempo de ensaio. Como os locais afetados pela CLS na liga 2098-T351 são maiores, este efeito é minimizado e o efeito de diminuição da resistência à corrosão é percebido com o tempo de exposição ao meio.

Apesar dos resultados de impedância, vale ressaltar que a penetração da corrosão foi maior para a liga 2024-T3 do que para a liga 2098-T351, Figura 84, sendo esta uma condição crítica que deve ser considerada na resistência à corrosão. Além disso, essa maior penetração corrobora com resultados da literatura [26,41] que indicam que apesar da aparente redução da taxa de corrosão, observada pelas técnicas eletroquímicas convencionais, no interior do pite a acidificação do meio e a redução do hidrogênio são responsáveis pela propagação do ataque.

5.2.2.1.1 Efeito da composição do eletrólito

A importância do tipo de meio corrosivo na caracterização comparativa da resistência à corrosão de diversas ligas é mostrada a seguir pelos resultados de ensaios eletroquímicos realizados em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com adição de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , Figura 93.

Figura 93 - Curvas de polarização (a) anódicas e (b) catódicas para as liga 2024-T3 e 2098-T351 após 30 min de imersão em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl .

Fonte: autor da tese.

A maior atividade anódica da liga 2024-T3 em relação à liga 2098-T351 é evidente nas curvas de polarização anódica que comparam as duas ligas. A presença de íons sulfato (SO_4^{2-}) que atuam como inibidores de corrosão de ligas de Al e de baixa concentração de íons Cl^- , os quais atacam as regiões mais frágeis do filme óxido, correspondentes às regiões de partículas constituintes, explica este comportamento. A maior quantidade destas partículas na liga 2024-T3, conforme já mencionado, é responsável pela maior atividade eletroquímica da liga 2024-T3. A tendência à manutenção do filme óxido em proporções significativas da superfície exposta ao meio por faixas de potenciais maiores para a liga 2098-T351 apoia a hipótese da causa ser uma superfície mais livre de precipitados. Vale ressaltar que, neste meio, também foi observado o desenvolvimento de corrosão localizada em ambas as ligas no OCP, indicando que o que se observa para estas ligas é uma pseudo-passividade.

A observação da superfície das duas ligas após ensaio de fato mostrou maior número de pontos de ataque na liga 2024-T3 em relação à liga 2098-T351, Figura 94 e Figura 95. A morfologia da corrosão na liga 2024-T3 mostrou que esta correspondeu a ataque por IGC (Figura 94(a), (c), (d), (e) e (f)), enquanto na liga 2098-T351, o ataque foi relacionado à IGA (Figura 95(a-b)). Além disso, o ataque por trincheiras (Figura 94 (b)) foi observado no entorno de algumas partículas da liga 2024-T3, mas não na liga 2098-T351 (Figura 95(c-d)). Este resultado foi diferente do encontrado para as ligas imersas em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, no qual a grande maioria das partículas constituintes, em ambas as ligas, foram associadas à formação de trincheiras. É evidente também a preservação do filme passivo sobre parte da superfície exposta e sobre as partículas constituintes micrométricas. Esta solução permitiu a indicação das áreas mais suscetíveis à corrosão ao preservar o filme óxido sobre as regiões menos propensas ao ataque.

Figura 94 - Características da superfície atacada da liga 2024-T3 após polarização anódica em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contaminado com $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Nas figuras (a), (c), (d) e (e) os locais anódicos foram relacionados à corrosão intergranular (IGC). Além disso, a figura (b) mostra a susceptibilidade da liga à corrosão por trincheiras.

Fonte: autor da tese.

Figura 95 - Características da superfície atacada da liga 2098-T351 após polarização anódica em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contaminado com $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl . (a-b) Entorno das partículas foi preservado; (c-d) locais anódicos apresentaram corrosão intragranular (IGA).

Fonte: autor da tese.

As Figura 96 e Figura 97 mostram os diagramas de EIS obtidos em diversos tempos na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl .

Figura 96 - (a) Transformada de Kramers-Kronig ajustada a dados experimentais; (b-d) diagramas de EIS para amostras da liga 2024-T3 imersas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para vários tempos de imersão.

Fonte: autor da tese.

Figura 97 - (a) Transformada de Kramers-Kronig ajustada a dados experimentais; (b-d) diagramas de EIS para amostras da liga 2098-T351 imersas em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com 0,001 mol L⁻¹ de NaCl para vários tempos de imersão.

Fonte: autor da tese.

A Figura 96 e Figura 97 mostraram maiores impedâncias para a liga 2098-T351 ao longo de todo o ensaio, porém maior estabilidade para a liga 2024-T3 em relação à liga 2098-T351, particularmente nas baixas frequências, apesar de ser observada tendência à diminuição da impedância da liga 2024-T3 com o tempo de ensaio. Esta degradação se deve provavelmente ao ataque corrosivo nas regiões de defeito no filme óxido, conforme foi confirmado pela observação da superfície após 24h de ensaio, Figura 98.

Duas constantes de tempo são observadas na solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com 0,001 mol L⁻¹ de NaCl para ambas as ligas. A constante de tempo a médias frequências (10 – 100) Hz é relacionada ao óxido superficial acoplado às reações na interface entre o metal exposto nas regiões de defeito e eletrólito [26,41,164–166]. A segunda constante de tempo, nas baixas frequências (0,01 - 0,001Hz), é relacionada à corrosão nas regiões de maior suscetibilidade ao ataque corrosivo. Estas regiões são indicadas na Figura 98. Para a liga 2098-T351, pela representação de Bode, é observado que ocorre pouca variação da impedância nas altas e médias frequências, indicando a estabilidade do óxido

na maior parte da superfície durante o ensaio. As variações que ocorrem com o tempo de ensaio para esta liga são observadas nas baixas frequências, portanto, relacionadas à corrosão nas regiões de maior propensão ao ataque, que são as de descontinuidade no óxido. Na liga 2098-T351, o pico nas médias frequências é alargado em relação ao da liga 2024-T3, indicativo de uma área de óxido preservado maior.

O monitoramento da superfície ao longo do ensaio, Figura 98, de fato indicou passivação na liga 2098-T351 até 24 h de imersão. Portanto, os resultados com aumentos e diminuição de impedância podem ser associados à competição entre os íons SO_4^{2-} e íons Cl^- do meio pela superfície do óxido. Os resultados de EIS indicam que existe uma competição entre a quebra do filme passivo e a sua repassivação para esta liga. A predominância da adsorção de íons SO_4^{2-} , que atua como inibidor de corrosão do Al e suas ligas resulta em aumento da impedância. Por outro lado, quando há prevalência da interação de íons Cl^- na superfície, ocorre a diminuição da impedância.

Figura 98 - Microscopia ótica das ligas 2098-T351 (a) e 2024-T3 (b) após 24h de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl .

Fonte: autor da tese.

Ânions agressivos, como o Cl^- , presentes na solução, induzem a quebra do filme passivo [167,168]. Segundo Rehim et al. [168], a agressividade dos íons Cl^- pode ser atribuída à sua adsorção e a uma reação com os cátions de Al nos defeitos da camada de óxido. A formação destas substâncias solúveis diminui o efeito de proteção da película de óxido natural e, conseqüentemente, aumenta a dissolução anódica nas regiões expostas do metal. Segundo Queiroz et al. [95], existe um equilíbrio delicado entre a camada de óxido formada sobre a

liga e as partículas, abundantes na microestrutura da liga, extremamente ativas ao redor da matriz. Portanto, as diferenças obtidas para cada uma das ligas devem estar relacionadas com a diferença na quantidade de partículas micrométricas, que atuam como defeitos no filme passivo da liga 2024-T3.

5.2.2.2 Correlação entre as respostas eletroquímicas locais e o ataque corrosivo

As Figura 99 e Figura 100 apresentam mapas de SVET para as ligas 2024-T3 e 2098-T51 em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 99 - (a, b) Mapas de SVET para a liga 2024-T3 exposta à solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl por 30 min e 1 h; (c, d) imagens da superfície obtidas *in situ* durante o ensaio.

Fonte: autor da tese.

Figura 100 - (a, b) Mapas de SVET para a liga 2098-T351 exposta à solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por 30 min e 1 h; (c, d) imagens da superfície obtidas *in situ* durante o ensaio.

Fonte: autor da tese.

Após tempos curtos de imersão (30 min), locais de intensa atividade eletroquímica já eram observados na superfície da liga 2024-T3 em relação à liga 2098-T351. Estes resultados são apoiados pelo monitoramento da superfície, onde poucos minutos após imersão da liga 2024-T3, locais de ataque relativos à ativação da fase S já eram observados.

Mapas de SVET obtidos para períodos mais longos de imersão das ligas 2024-T3 e 2098-T351, são mostrados nas Figura 101 e Figura 102, respectivamente.

Figura 101 - Mapas de SVET para a ligas 2024-T3 imersa em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para diferentes tempos de imersão.

Fonte: autor da tese.

Figura 102 - Mapas de SVET para a ligas 2098-T351 imersa em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para diferentes tempos de imersão.

Fonte: autor da tese.

Os resultados de SVET obtidos para longos tempos de imersão indicam que ambas as ligas permanecem ativas durante todo o período de ensaio. Entretanto, com o desenvolvimento do ensaio é observada ativação de novos locais para a liga 2024-T3 até 16 h de ensaio com posterior diminuição nos valores de correntes. Também é observado que alguns locais ativos ficam menos ativos com o tempo de ensaio. A formação de produtos de corrosão sobre estes locais causam diminuição da atividade dos mesmos, sendo responsável pela relativa estabilidade observada pelos ensaios de EIS. Na liga 2098-T351, poucos locais estavam ativos nas primeiras horas de imersão, e estes sofreram redução da atividade. Entretanto, a ativação de novos locais foi observada. A formação de produtos de corrosão sobre os locais ativos explica

a redução da atividade local. Uma explicação para a redução mais rápida de atividade localizada na liga 2098-T351 seria a menor penetração do ataque em relação à liga 2024-T3,. Entretanto, como observado pelo ensaio de EIS, novos locais anódicos vão sendo ativados em função do tempo, contribuindo para a redução da resistência à corrosão de ambas as ligas. Eventualmente, pode ocorrer o destacamento de produtos de corrosão da superfície pelo aumento de volume, sendo novamente identificada atividade local em áreas aparentemente desativadas.

Resultados de análises por SECM em modo gerador/coletor, após 1 h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, são mostrados na Figura 103. As correntes relativas à oxidação do hidrogênio na ponta da sonda foram comparativamente muito baixas para a liga 2098-T351 em relação à liga 2024-T3 indicando baixa atividade de formação de hidrogênio. Este resultado é explicado pelo desenvolvimento mais lento de CLS em relação aos ataques corrosivos relativo às partículas micrométricas, os quais predominam na liga 2024-T3. Os resultados de SECM mostraram maior tendência à corrosão localizada na liga 2024-T3 nas primeiras horas de ensaio em relação à liga 2098-T351.

Figura 103 - Mapas de SECM obtidos em modo gerador coletor com sonda polarizada em 0 V (oxidação do H_2 para as ligas (a) 2024-T3 e (b) 2098-T351 após imersão por 1 h em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Em resumo, os resultados de SVET, SECM, EIS e curvas de polarização mostraram maior atividade de corrosão relacionada à liga 2024-T3 quando comparada com a liga 2098-T351. Além disso, a profundidade de penetração da corrosão nesta última liga foi inferior à da liga 2024-T3. Portanto, a liga 2098-T351 pode ser considerada uma liga com potencialidade para substituir a liga 2024-T3.

5.2.3 Resistência à corrosão intergranular e esfoliação das ligas 2098-T351 e 2024-T3

As secções transversais de amostras das ligas 2098-T351 e 2024-T3, após ensaios de susceptibilidade à IGC e esfoliação segundo as normas ASTM G110 e ASTM G34, são mostradas nas Figura 104 e Figura 105, respectivamente.

Figura 104 – Imagens de SEM da seção transversal das ligas (a-b) 2098-T351 e (c-d) 2024-T3 após ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular (IGC) segundo a norma ASTM G110.

Fonte: autor da tese.

Ambas as ligas se mostraram ativas na solução do ensaio de IGC. Entretanto, a análise da seção transversal confirmou que o ataque se propaga de forma diferente. Após 6 h de ensaio, a liga 2098-T351 mostrou-se suscetível à IGA com consumo de alguns grãos, enquanto a liga 2024-T3 apresentou

suscetibilidade à IGC. As Figuras 104(a-b) mostram ausência de conexão entre as regiões corroídas próximas à superfície (que foram expostas ao eletrólito) e grãos atacados em superfícies mais internas na liga 2098-T351. Este comportamento é indicativo de que o ataque se propaga no interior do material. O interior dos grãos em contato com o eletrólito é atacado devido à alta densidade de fase T1 e, com a propagação do ataque, grãos mais profundos são corroídos. Por outro lado, na liga 2024-T3 é possível identificar a conexão entre as regiões da superfície que foram atacadas e as regiões mais profundas indicando que a propagação ocorre através dos contornos de grão, Figura 104(c-d). Neste caso, a presença da fase S no contorno de grão, bem como PFZs em seu entorno, explicam este tipo de ataque.

A IGC está relacionada às diferenças de potencial entre os contornos de grão e a matriz. Segundo Kumai et al. [56], a IGC nas ligas Al-Cu-Li ocorre devido ao ataque seletivo de regiões empobrecidas em Cu próximas aos contornos de grão/subgrãos devido à precipitação de partículas ricas em Cu nestes contornos. Outros autores [51] propuseram que o mecanismo principal da IGC é o acoplamento galvânico entre as PFZs vizinhas aos contornos de grãos, e os contornos enriquecidos nas fases T1 e θ' . No entanto, no caso da liga 2098-T351 as análises de TEM não mostraram precipitação preferencial de fase T1 nos contornos de grãos, Figura 32. Esta fase se encontrava localizada tanto no interior como no seu contorno, explicando a observação de IGA para esta liga. O mecanismo de IGC na liga 2024-T3 foi proposto por Zhang e Frankel [112] que atribuíram o ataque à influência da fase S. Segundo estes autores, as zonas empobrecidas em Cu nas vizinhanças dos contornos de grãos são locais preferenciais para ataques localizados.

Quanto à suscetibilidade à esfoliação, a liga 2098-T351 mostrou maior tendência a esta forma de ataque em relação à liga 2024-T3, Figura 105. Os produtos de corrosão gerados pelo ataque no interior dos grãos exerceram pressão entre os grãos ocasionando a esfoliação, particularmente na direção de deformação. De fato, foi observado que este comportamento está relacionado à forma dos grãos nesta liga. Conforme mostrado na Figura 24, os

grãos da liga 2024-T3 são menores do que os da liga 2098-T351 e, esta última, apresenta grãos com forma alongada, o que contribui para a propagação do ataque corrosivo. Entretanto, apesar da esfoliação ser caracterizada como um tipo de IGC, no caso da liga 2098-T351, os resultados anteriores sugerem que a esfoliação do material foi determinada pela IGA.

Figura 105 - Imagens de seção transversal das ligas (a-b) 2098-T351 e (c-d) 2024-T3 após 48 h de exposição ao ensaio de esfoliação (ASTM G34), cuja solução é composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO_3 e 6 mL de HNO_3 em água deionizada até 1 L de solução.

Fonte: autor da tese.

Após as amostras serem removidas da solução de EXCO, limpas e secas, foram deixadas em contato com o ar à temperatura ambiente, sendo observada a constante produção de produtos de corrosão nos locais de ataque imediatamente após o ensaio, depois de 4 semanas e 1 ano do término do ensaio e remoção da solução. As seções transversais destas amostras são mostradas na Figura 106 e Figura 107.

Figura 106 - Imagens de amostra da liga 2024-T3 após 48 h de imersão em solução EXCO; Imagens obtidas após (a-b) o término da exposição à solução e remoção da solução; (c-d) 4 semanas da remoção da solução; (e-f) 1 ano da remoção da solução.

Fonte: autor da tese.

Figura 107 - Imagens de amostra da liga 2098-T351 após 48 h de imersão em solução EXCO; Imagens obtidas após (a-b) o término da exposição à solução e remoção da solução; (c-d) 4 semanas da remoção da solução; (e-f) 1 ano da remoção da solução.

Fonte: autor da tese.

A liga 2024-T3 mostrou pouca evolução do processo de corrosão em função do tempo após remoção do meio de ensaio. Todavia, a liga 2098-T351 que inicialmente mostrava grande quantidade de produtos de corrosão nos grãos mais próximos à superfície mostrou evolução contínua da corrosão e, após 1 ano da remoção do meio de ensaio, toda a extensão da seção transversal da amostra apresentava regiões atacadas e grande quantidade de produtos de corrosão.

A solução EXCO sendo ácida expõe a superfície das ligas estudadas a altos teores de H^+ . Este contato, entre a superfície das ligas e íons hidrogênio, favorece a penetração de hidrogênio na estrutura de ligas. Sabe-se que a presença de discordâncias favorece a ancoragem deste elemento [26], e como a liga 2098-T351 apresenta maiores níveis de deformação, por consequência, apresenta maior densidade de discordâncias. Este processo de corrosão é conhecido como fragilização pelo hidrogênio. A maior quantidade de produtos de corrosão relacionados à liga 2098-T351 também favorece a penetração do hidrogênio nesta liga. Os resultados estão de acordo com os obtidos por Guérin et al. [26]. Os autores observaram que a penetração de hidrogênio é promovida por um fenômeno de transporte devido à tensão imposta pelos produtos de corrosão retidos nos locais de ataque. O conteúdo de hidrogênio na liga após ensaios de imersão em meios contendo Cl^- , estaria relacionado tanto ao estado de tensão local na ponta do pite quanto ao volume de hidrogênio produzido dentro dele. Devido ao estresse desenvolvido pela formação e expansão do produto de corrosão, a camada de óxido porosa permitiria a penetração de hidrogênio.

Vale salientar que, embora em soluções de baixo teor de Cl^- os resultados tenham indicado que a liga 2098-T351 mostra potencialidade para substituir a liga 2024-T3 com vantagens em relação à corrosão localizada, em soluções muito agressivas, como a de susceptibilidade à esfoliação, a baixa resistência observada para esta liga, e a possibilidade de fragilização pelo hidrogênio, devem ser consideradas como desvantagens em relação à liga 2024-T3.

Na Tabela 23 é apresentado um resumo das características do ataque corrosivo e comportamento eletroquímico de ambas as ligas de acordo com os ensaios realizados.

Tabela 23 - Resumo das características do ataque corrosivo nas ligas 2098-T351 e 2024-T3 de acordo com os diferentes ensaios realizados.

Ensaio	2098-T351	2024-T3
Imersão	Grandes áreas afetadas pela CLS, ataque intragranular (IGA) raso, trincheiras.	Áreas menores de CLS, ataque intergranular (IGC) profundo; trincheiras; cavidades
Polarização	Maior resistência do filme pseudo-passivo; controle difusional do processo de corrosão.	Menor resistência do filme pseudo-passivo; controle difusional do processo de corrosão.
EIS	Maiores valores de impedância.	Menores valores de impedância.
SVET	Menores valores de corrente anódica.	Maiores valores de corrente anódica.
SECM	Maior resistência do filme passivo, menores valores de corrente anódica.	Menor resistência do filme passivo, maiores valores de corrente anódica.
ASTM G110	Susceptibilidade à corrosão intragranular (IGA)	Susceptibilidade à corrosão intergranular (IGC)
ASTM G34	Maior susceptibilidade à esfoliação e fragilização pelo hidrogênio	Menor susceptibilidade à esfoliação e a fragilização pelo hidrogênio

Fonte: autor da Tese

5.3 Investigação da resistência à corrosão da liga 2098-T351 soldada por FSW

Na seção anterior foi sugerido que a liga 2098-T351 apresenta menor tendência à corrosão por pite apresentando-se como uma boa opção para substituição da liga 2024-T3. Nas seções seguintes, serão apresentados resultados que mostram como as modificações microestruturais oriundas do processo de soldagem afetam a resistência à corrosão da liga 2098-T351.

5.3.1 Resistência à corrosão das diferentes zonas da liga 2098-T351 após soldagem

Nas seções seguintes, os resultados da resistência à corrosão das diferentes zonas da liga após soldagem por FSW foram caracterizadas separadamente.

Os ensaios foram conduzidos em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e as amostras foram avaliadas na condição polida.

5.3.1.1 Caracterização da superfície das diferentes zonas de soldagem analisadas isoladamente

5.3.1.1.1 Metal Base (MB)

Na Figura 108, é mostrada a superfície do MB, que corresponde à região não afetada pela soldagem FSW, após 24 h de imersão em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 108 – Características do ataque corrosivo do metal base (MB) da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) microscopia ótica do MB após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.

Fonte: autor da tese.

As características do ataque no MB foram discutidas nas seções anteriores. De maneira geral, a superfície do MB após ensaio de imersão mostrava a presença de CLS, conforme ilustrado na Figura 108 (a), (b) e (d). A maior atividade nessas regiões levou ao acúmulo de produtos de corrosão, e a anéis ao redor da CLS com áreas protegidas catódicamente. Na Figura 108 (c) e (e) são observadas trincheiras e cavidades associadas às partículas micrométricas. As áreas catódicamente protegidas apesar de serem assim denominadas, podem apresentar ataque por trincheiras e cavidades como mostra a Figura 109.

Figura 109 - Região de corrosão localizada severa (CLS) com anel correspondente a área protegida catódicamente, onde ataques associados às partículas micrométricas são observados.

Fonte: autor da tese.

Além disso, ataque associado aos contornos de subgrãos foi observado nos locais de CLS, Figura 110.

Figura 110 - Ataque aos contornos de subgrãos observado no MB da liga 2098-T351.

Fonte: autor da tese.

5.3.1.1.2 Zona termicamente afetada a 15 mm do centro da linha de soldagem (ZTA2)

Na Figura 111, são mostradas as características do ataque corrosivo na ZTA2, zona localizada a 15 mm do centro da JS, após 24h em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl.

Figura 111 - Características do ataque corrosivo na zona termicamente afetada (ZTA2) localizada a 15 mm do centro da junta soldada (JS) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZTA2 após 24 h de imersão (b-d) locais de CLS; (e) ataque aos contornos de subgrãos.

Fonte: autor da tese.

Assim como observado para o MB, CLS foi também observada na ZTA2, Figura 111(b-d), mesmo com a redução da densidade de fase T1 nesta zona, conforme mostrado nos resultados de microdureza (Figura 34) e TEM. Ataque aos contornos de subgrãos também foi observado nessa região. Entretanto, diferentemente do observado para o MB, esse ataque não foi apenas associado aos grãos susceptíveis à CLS, Figura 111(e), mas foram observados em outras regiões da amostra. Nesta zona (ZTA2), não foram observadas

diferenças significativas entre os dois lados da solda, o lado de avanço (LA) e o de retrocesso (LR).

5.3.1.1.3 Zona termicamente afetada a 8 mm do centro da linha de soldagem (ZTA1)

Na Figura 112, são mostradas características da corrosão na ZTA1, localizada a 8 mm do centro da JS, após 24 h em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 112 - Características do ataque corrosivo na zona termicamente afetada (ZTA1) a 8 mm do centro da junta soldada (JS) da liga 2098-T351 após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. (a) microscopia ótica da ZTA1 após 24 h de imersão (b) e (c) locais de CLS; (d) e (e) ataque aos contornos de subgrãos.

Fonte: autor da tese.

Na ZTA1, também foram observados locais de CLS, Figura 112(b-c). Entretanto, aparentemente houve redução no tamanho desses locais em relação ao MB e ZTA1. Nesta zona, também ocorreram ataques aos contornos de subgrãos, Figura 112(d-e), os quais foram bem distribuídos sobre a

superfície exposta. O ataque nos contornos de subgrãos foi mais evidente na ZTA1 em relação à ZTA2, Figura 111(e) e Figura 112(e). As características do ataque corrosivo não mostraram diferenças significativas entre o LA e o LR na ZTA1.

5.3.1.1.4 Região de interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecanicamente afetada (ZTMA/ZTA)

A Figura 113 apresenta características da corrosão na região de interface ZTMA/ZTA(A), no LA, após 24 h de exposição à solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 113 - Características do ataque corrosivo interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecanicamente afetada (ZTA/ZTMA(A)) do lado de avanço (LA) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. (a) microscopia ótica da ZTA/ZTMA(A) após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.

Fonte: autor da tese.

Locais de CLS foram observados na região de interface ZTA/ZTMA, entretanto, com tamanho menor e em menor quantidade que os observados nas regiões anteriormente citadas, Figura 113(b-d). Os ataques nos contornos de subgrão parecem estar relacionados às regiões específicas, Figura 113(e). As características do ataque no LA e LR da região de interface ZTA/ZTMA mostraram diferenças. A Figura 114 apresenta características da ZTMA/ZTA(R) após 24h em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 114 - Características do ataque corrosivo interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecanicamente afetada (ZTA/ZTMA(R)) do lado de retrocesso (LR) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZTA/ZTMA(R) após 24 h de imersão (b) local de CLS (c-e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.

Fonte: autor da tese.

Diferentemente do observado para a região da ZTA/ZTMA(A), na região da interface ZTA/ZTMA(R), os locais de CLS foram mais raros, Figura 114(b). O ataque relativo às partículas micrométricas é observado na Figura 114(c-d),

enquanto nas áreas desprotegidas foi notado ataque nos contornos de subgrãos, conforme ilustram as Figura 114(e) e a Figura 115.

Figura 115 - Características do ataque corrosivo nos contornos de subgrãos na interface entre a zona termicamente afetada e a zona termomecanicamente afetada (ZTA/ZTMA) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

5.3.1.1.5 Zona misturada (ZM)

Na Figura 116, são mostradas as características do ataque corrosivo na região da ZM em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Figura 116 - Características do ataque corrosivo na zona misturada (ZM) da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24 h de imersão em 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl. (a) microscopia ótica do ZM após 24 h de imersão (b) e (d) locais de CLS (c) e (e) cavidades relativas ao destacamento de partículas micrométricas.

Fonte: autor da tese.

A ZM apresentou locais de CLS menores do que os observados no MB e na ZTA2, entretanto os ataques na forma de pites foram profundos, Figura 116(a-b) e (d). Fora das áreas protegidas catódicamente, foram observadas trincheiras e cavidades, Figura 116(a), (c) e (e) com indicação da propagação da corrosão via contornos de grãos, Figura 116(e).

Como mencionado anteriormente para o MB, o principal mecanismo de corrosão da liga 2098-T351 está relacionado à presença da fase T1. Entretanto, ensaios de exposição ao meio corrosivo de cada zona soldada isoladamente mostraram que a alta densidade de fase T1 não é mandatória para que a CLS ocorra.

A IGC tem sido associada às heterogeneidades químicas próximas aos contornos de grão, como presença de precipitados de fase T1 e PFZs. De fato, a presença de fase T1 grosseira e PFZs largas foram observadas nas regiões da ZTA. Entretanto, nas regiões de interface ZTMA/ZTA e na ZM a presença de fase T1 não foi dominante.

A precipitação da fase T2 e TB nos contornos de grão pode ter sido favorecida nos contornos de grãos das zonas afetadas pela soldagem [29,35,120,147,169–171]. Segundo Li et al. [154], o processo de corrosão relacionado com a fase T2 é similar ao da fase T1. Por outro lado, o comportamento eletroquímico da fase TB ainda não foi estudado. Proton et al. [172] propuseram que os precipitados TB apresentam potenciais próximos ao da fase T1 e que efeitos semelhantes de acoplamento microgalvânico entre os precipitados e a matriz seriam os responsáveis pelo ataque localizado. Entretanto, Zhang et al. [147] demonstraram que os grãos que apresentam fase TB são menos susceptíveis à IGC que aqueles com maior densidade de fase T1, e os autores atribuíram este comportamento ao menor teor de Li na fase TB. As fases TB e T2 não foram identificadas pelas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Entretanto, foi observada redução na densidade de fase T1, o que pode favorecer a segregação nos contornos de grãos. Assim, a IGC, observada neste trabalho, é relacionada à natureza anódica dos contornos de grão.

As regiões de CLS nas zonas soldadas também foram caracterizadas em termos da profundidade de ataque por perfilometria 3D, Figura 117. Como anteriormente mencionado, quando as zonas de soldagem são imersas isoladamente, a severidade do ataque em termos de profundidade apresenta a mesma ordem de penetração em relação aos locais de CLS observado no MB de aproximadamente 20 μm .

Figura 117 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície das diferentes zonas de soldagem imersas em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. (a) zona termicamente afetada (ZTA2) a 15 mm do centro da junta soldada (JS); (b) zona termicamente afetada (ZTA2) a 8 mm do centro da junta soldada (JS); (c) zona termomecânica afetada (ZTMA); (d) zona misturada (ZM); (e) perfil de profundidade relativo às linhas tracejadas de (a-d).

Fonte: autor da tese.

5.3.1.2 Caracterização do comportamento eletroquímico das diferentes zonas de soldagem por técnicas eletroquímicas convencionais.

Curvas de polarização anódica das diferentes zonas de soldagem obtidas após 30 min de imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl são mostradas na Figura 118. Apesar de se observar comportamento pseudo-passivo para todas as regiões analisadas, Figura 118(a), as curvas não indicaram diferenças significativas na resposta eletroquímica em relação ao MB e ZM, Figura 118(b) e (c). Na JS, as variações dos potenciais de corrosão das zonas afetadas em relação ao MB, bem como os efeitos da assimetria do processo, foram mais evidentes, Figura 118(d). Potenciais mais nobres foram obtidos para a ZM e ZTMA/ZTA(A/R) em relação ao MB.

Figura 118 – (a-d) Curvas de polarização anódicas obtidas após 30 min de imersão em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl; (a) Comparação com todas as regiões analisadas; (b) comparação da zona misturada (ZM) e metal base (MB) com zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA(A2)) e retrocesso (ZTA(R2)) à 15 mm do centro da junta soldada; (c) comparação da ZM e MB com ZTA do lado de avanço (ZTA(A1)) e retrocesso (ZTA(R1)) à 8 mm do centro da junta soldada; (d) comparação ZM e MB com a interface entre a ZTA e zona termomecanicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)) e retrocesso (ZTA/ZTMA(R)).

Fonte: autor da tese.

Como observado anteriormente, ao se analisar as zonas de soldagem isoladamente, todas as regiões apresentaram pites na superfície durante imersão no OCP. Portanto, o potencial de aumento de corrente corresponde ao potencial de disparo de corrente anódica (E_{dca}). A Figura 119 apresenta uma comparação da variação entre o E_{corr} e o E_{dca} de cada uma das zonas de soldagem e do MB. Observa-se que apesar de apresentarem potenciais mais nobres em relação ao MB, quando analisadas isoladamente, pouca variação existe entre o E_{corr} e o E_{dca} da ZM e ZTA/ZTMA (A/R). Portanto, não se pode dizer que há variação na resistência a corrosão das diferentes zonas afetadas pela solda em relação ao MB com base nas curvas de polarização anódica.

Figura 119 - Relação entre os potenciais E_{corr} e E_{dca} para as diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW imersas por 30 min em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Os potenciais foram obtidos a partir de curvas de polarização anódica, Figura 118.

Fonte: autor da tese.

A Figura 120 apresenta a superfície de cada zona de soldagem após o ensaio de polarização anódica.

Figura 120 - Imagens da superfície das amostras após polarização anódica em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Todas as zonas mostraram susceptibilidade à corrosão, porém a intensidade do ataque variou com a zona ensaiada. A interface ZTA/ZTMA(A) mostrou-se

mais corroída que a ZTA/ZTMA(R). Como na ZTA/ZTMA ocorre acoplamento galvânico entre as duas zonas, ZTA e ZTMA, a maior atividade no LA deve estar relacionada às menores quantidades de fase T1 no LA na região da ZTMA(A) acoplada a uma zona com elevados teores de fase T1 (ZTA1), como mostrado pela caracterização microestrutural. A maior diferença de potencial entre as duas zonas favoreceria o efeito do acoplamento galvânico.

Com relação às curvas de polarização catódica, para todas as zonas analisadas, com exceção do MB, as reações de redução mostraram controle por difusão e valores próximos de densidade de corrente, na faixa de $5 \cdot 10^{-6}$ a $9 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, Figura 121.

Figura 121 - Curvas de polarização catódica obtidas após 30 min de imersão em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. (a) Comparação com todas as regiões analisadas; (b) comparação da zona misturada (ZM) e metal base (MB) com zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA(A2)) e retrocesso (ZTA(R2)) à 15 mm do centro da junta soldada; (c) comparação da ZM e MB com ZTA do lado de avanço (ZTA(A1)) e retrocesso (ZTA(R1)) à 8 mm do centro da junta soldada; (d) comparação ZM e MB com a interface entre a ZTA e zona termomecanicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)) e retrocesso (ZTA/ZTMA(R)).

Fonte: autor da tese.

Menores densidades de corrente catódica foram obtidas para o MB, e as maiores foram relacionadas com a ZM, observando-se correntes pouco maiores para a ZTMA no LA em relação ao LR. Todavia, para as demais zonas não se pode concluir que haja diferença significativa, Figura 121. Sendo as reações catódicas associadas à superfície das partículas constituintes micrométricas ricas em Cu, os maiores valores de corrente catódica para ZM podem estar relacionadas ao efeito do movimento da ferramenta sobre as partículas micrométricas. Durante o processo FSW, as partículas presentes no domínio da ferramenta são quebradas e o movimento de parafuso do fluxo de material favorece o depósito destas no LA. Este acúmulo de partículas, quebradas e arrastadas, nestas zonas, aumenta a superfície catódica e favorece as reações catódicas sobre as partículas.

Na Figura 122, a maior quantidade de partículas ativas na região da ZM em relação ao MB fica evidente.

Figura 122 - Microscopia óptica do (a) metal base (MB) e (b) da zona de mistura (ZM) após polarização catódica em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Resultados de ensaios de EIS nas diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351 são mostrados na Figura 123 para a ZTA2 (a 15 mm do centro da JS) tanto no LA como no LR, sendo comparados com os resultados do MB e ZM.

Figura 123 – Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZM; (b-d) comparação dos diagramas de EIS das zonas termicamente afetadas a 15 mm do centro da junta soldada (JS) do lado de avanço (ZTA(A2)) e do lado de retrocesso (ZTA(R2)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).

Fonte: autor da tese.

Após 24 h de imersão em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, nota-se comportamentos similares entre a ZTA(R2) e a ZM com valores de impedâncias pouco maiores para a ZM, enquanto o MB e a ZTA(A2) apresentaram comportamentos muito próximos. Duas constantes de tempo são claramente identificadas. A primeira, com pico de ângulo de fase centrado em aproximadamente 10 Hz relacionada à resposta dos óxidos na superfície acoplada a processos na interface entre liga exposta nos defeitos e eletrólito e; a segunda, em frequências menores que 1 Hz, a processos de corrosão controlados por difusão.

Na Figura 124, os diagramas de EIS da zona termicamente afetada localizada a 8 mm do centro da JS do lado de avanço (ZTA(A1)) e do lado de retrocesso (ZTA(R1)) são comparados com os do MB e ZM. Novamente, são observadas similaridades eletroquímicas entre o MB e a ZTA(A1), e estas zonas apresentaram menores impedâncias em relação às zonas ZM e ZTA(R1), as quais, por sua vez, apresentaram comportamentos eletroquímicos muito similares.

Figura 124 - Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZTA(R1); (b-d) comparação dos diagramas de EIS das zonas termicamente afetadas a 8 mm do centro da junta soldada (JS) do lado de avanço (ZTA(A1)) e do lado de retrocesso (ZTA(R1)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).

Fonte: autor da tese.

Novamente, duas constantes de tempo são observadas. A primeira, com pico de ângulo de fase centrado em aproximadamente 10 Hz e; a segunda em frequências menores que 1 Hz.

Na Figura 125 os diagramas de EIS da interface entre a zona termomecanicamente afetada e a zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)) e do lado de retrocesso (ZTA/ZTMA(R)) são comparados com os do MB e ZM.

Figura 125 - Diagramas de EIS obtidos após 24 h de imersão em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Transformada de Kramers-Kronig utilizada sobre os resultados obtidos para a ZTA/ZTMA(R); (b-d) comparação dos diagramas de EIS das interfaces entre as zonas termomecanicamente afetadas e a zona termicamente afetada do lado de avanço (ZTA/ZTMA(A)), do lado de retrocesso (ZTA/ZTMA(R)), metal base (MB) e zona misturada (ZM).

Fonte: autor da tese.

A zona de maior impedância correspondeu à interface ZTA/ZTMA no LR, enquanto a de menor impedância foi o MB. A ZM e a interface ZTA/ZTMA no LA apresentaram comportamentos muito similares. Entretanto, em termos de mecanismo de corrosão, não foram observadas diferenças significativas entre as várias zonas ensaiadas. Esses resultados sugerem que, de maneira geral, as regiões expostas às maiores temperaturas foram as mais resistentes à corrosão e, por outro lado, aquelas não afetadas pelo processo de soldagem, apresentaram as menores resistências ao ataque corrosivo. As maiores impedâncias entre as zonas ensaiadas foram relacionadas à interface ZTA/ZTMA(R).

A transformada de Kramers-Kronig permitiu validar todos os dados obtidos, entretanto, apenas algumas curvas foram utilizadas como exemplos de ajustes. Para todas as regiões de soldagem, o arco capacitivo na região de médias frequências, aproximadamente 10 Hz, relaciona-se óxido natural poroso e as reações na interface do metal exposto ao eletrólito [26,41,164–166]. Já a

segunda constante de tempo, na região de baixas frequências, aproximadamente 0,01 Hz, é relacionada aos processos de corrosão com controle por difusão [26,164–166].

Como descrito anteriormente, as características da corrosão no MB diferem daquelas relativas às zonas afetadas pelo processo de soldagem FSW. Contudo, a técnica de EIS não foi suficientemente sensível para distinguir claramente essas diferenças. Entretanto, a tendência de maior resistência da JS em relação às demais regiões foi indicada. Isto pode estar relacionado à redução da densidade de fase T1 nessa região tornando o ataque menos severo em relação às zonas termicamente afetadas e MB.

Nas regiões de interface entre a ZTA/ZTMA foi observada diferença significativa nos valores de impedância entre os dois lados. A ZTA/ZTMA(R) foi à região que apresentou maiores valores de impedância, o que deve estar relacionado às poucas áreas de CLS nessa zona. O filme de produto de corrosão formado sobre a ZTA/ZTMA(R) foi bem distribuído sobre a superfície exposta ao meio corrosivo causando “proteção” por efeito barreira entre o substrato e o meio. Este efeito “protetor” do produto de corrosão reduz a atividade da superfície. A ZTA/ZTMA(A) e a ZM apresentaram comportamentos semelhantes. Essas duas zonas foram as que sofreram maior influência térmica do processo FSW. As temperaturas atingidas nessa região foram suficientes para uma redução significativa na densidade de fase T1 em relação às demais zonas de soldagem.

Os mecanismos de CLS na ZM e na ZTA/ZTMA foram diversos. Enquanto na ZM, a CLS foi relacionada à IGC, na interface ZTA/ZTMA, a CLS foi relacionada à IGA. Além da fase T1, segregações e outras fases nos contornos de grão da ZM são responsáveis pelas maiores áreas afetadas pela CLS, com áreas protegidas catódicamente também maiores que aquelas presentes na ZTA/ZTMA(R). Apesar de a ZTMA(A) ser a zona afetada pela soldagem que apresentou menor densidade de fase T1, as impedâncias nesta zona não foram maiores em relação às demais zonas. Este resultado pode estar

relacionado ao efeito de acoplamento galvânico entre a ZTA(A1) e a ZTMA(A). O efeito de maior diferença de potencial entre uma região com alta densidade de fase T1 (ZTA(A1)), e uma região com baixa densidade desta fase (ZTMA(A)), pode ser a principal causa para a menor resistência à corrosão observada na interface ZTA/ZTMA do LA em relação ao LR.

Em termos de mecanismo de corrosão, como mencionado anteriormente, não foram observadas diferenças entre o MB e as zonas afetadas pelo processo FSW. As inclinações das curvas $|Z|$ vs. frequência foram diferentes de 0,5 e os ângulos de fase entre 30° e 35° nas baixas frequências sugerem que a difusão pode estar ocorrendo através de uma camada de produtos de corrosão.

As menores resistências à corrosão indicadas pelos resultados de EIS para o MB e ZTA, em ambos os lados da liga 2098-T351 soldada por FSW, pode ser explicada pelas maiores áreas destas zonas afetadas pela CLS.

Figura 126 apresenta os valores do $|Z|$ na frequência de 10 Hz em função do tempo de ensaio de todas as zonas ensaiadas em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 126 - Representação do $|Z|$ a 10 Hz em função do tempo de imersão das várias zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW e expostas em solução $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

A diminuição da impedância na frequência de 10 Hz para todas as zonas indica a degradação da superfície e diminuição da resistência à corrosão com o tempo de ensaio. Após 24 h de ensaio, a diferença entre as várias zonas era muito pequena. O fato de todas as zonas apresentarem susceptibilidade à CLS, quando analisadas isoladamente explica a baixa seletividade desta técnica na comparação do comportamento eletroquímico das diferentes zonas da liga soldada por FSW. Considerando que as correntes não são uniformemente distribuídas sobre a superfície exposta e que as medidas de EIS são baseadas em correntes médias, a técnica não conseguiu resolver as particularidades de cada zona.

5.3.2 Efeito do acoplamento galvânico

O efeito do acoplamento galvânico das diferentes zonas de soldagem foi avaliado por ensaios de imersão com toda a superfície soldada sendo exposta e observação da superfície, além de ensaios eletroquímicos locais. Comportamentos diferentes foram observados em relação aos obtidos para as zonas analisadas separadamente.

5.3.2.1 Caracterização da superfície após ensaio de corrosão da liga 2098-T351 soldada por FSW

A Figura 127 apresenta resultados obtidos pelo monitoramento da superfície da amostra soldada por FSW em $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl ao longo de 24 h.

Figura 127 - Imagens da superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW após diferentes tempos de imersão cíclica em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ durante 24 h.

Fonte: autor da tese.

Os resultados mostram que o desenvolvimento da CLS (setas vermelhas) ocorre desde as primeiras horas de imersão. Entretanto, estes locais são limitados às regiões distantes da JS (limitada pelas linhas tracejadas brancas). Após 4 h de imersão foi observada a formação de filme óxido de cor acobreada sobre a superfície da JS, o qual se alastrou na superfície com o tempo. Nas regiões da ZTA, o acúmulo de produtos de corrosão ocorreu principalmente sobre as áreas de CLS. Os comportamentos no LR e LA foram diferentes ficando mais evidentes após 8 h de imersão. Enquanto no LR, a interface entre a região com produtos de corrosão acobreados e a região vizinha é bem delimitada e facilmente identificada, no LA essa região é dispersa. Por fim, próximo à JS, tanto no LR como no LA, é observada uma região onde locais de CLS não foram identificados. Na Figura 128 as regiões delimitadas pelos quadrados de (a) a (e) da Figura 127 são ampliadas.

Figura 128 - (a-e) Regiões ampliadas da Figura 127 onde comportamentos diferentes foram observados para as diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW durante imersão em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por até 24 h.

Fonte: autor da tese.

O ensaio de imersão mostrou que o processo FSW modifica o mecanismo de corrosão da liga 2098-T351. Também foi observado que as características do ataque, quando as zonas são ensaiadas acopladas, são diferentes daquelas observadas quando as zonas são analisadas isoladamente. Por exemplo, a JS não apresentou pontos de CLS no acoplamento. Nesta região, as temperaturas atingidas foram entre 300 °C e 600 °C. Nesta faixa de temperatura, a fase T1 é dissolvida. De fato, o perfil de microdureza mostrou queda na dureza ao longo dos 16 mm do centro da linha de solda, confirmando a dissolução gradual da fase T1 até o centro da ZM. Esta redução gradual na densidade da fase T1 afeta a resistência ao ataque de corrosão em ambos os lados da JS, como mostrado nas regiões ampliadas de (a) a (e) na figura 128. Na região da JS, o principal mecanismo de corrosão foi o acoplamento galvânico entre as partículas micrométricas distribuídas na superfície e a matriz vizinha, o que resultou em ataque com aspecto generalizado. A ausência de CLS na JS da amostra ensaiada com todas as zonas expostas ao meio corrosivo, e a observação desta forma de corrosão na ZTMA e ZM quando estas zonas foram ensaiadas isoladamente é explicado pelo efeito de proteção catódica da JS pela zona vizinha e com maiores teores de fase T1. Com base nessas observações, uma correlação entre microdureza e o tipo de ataque observado pôde ser estabelecida, Figura 129.

Figura 129 – Correlação entre a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW exposta por 24h em solução 0,005 mol.L⁻¹ de NaCl, e o perfil de microdureza obtido para a liga soldada não corroída.

Fonte: autor da tese.

As regiões de menor teor de fase T1 são aquelas que apresentam a formação de um filme de produto de corrosão contínuo e acobreado, ao contrário do observado para as demais zonas de soldagem. Esse resultado está

relacionado à dissolução da fase T1 e a difusão de elementos, como Cu e Li, para a matriz, tornando-a mais homogênea e, por consequência, favorecendo o ataque localizado, porém distribuído de forma generalizada. As regiões com aspecto acobreado estão relacionadas à redeposição de Cu que ocorre nas regiões catódicas. Nas interfaces ZTA/ZTMA, a diferença de comportamento entre o LA e o LR deve estar relacionado ao menor teor de fase T1 na ZTMA do LA, o que favorece o acoplamento galvânico neste lado da solda. Observa-se nessa região uma área catódica ativa maior. Como a recuperação do teor de fase T1 ocorre mais rapidamente no LA, pontos de CLS são observados a distâncias menores do centro da JS. Já no LR devido à recuperação mais lenta do teor de fase T1 em relação ao MB, os pontos de CLS observados são mais afastados.

A caracterização da profundidade do ataque avaliada por perfilometria 3D, em várias zonas da solda, é mostrada na Figura 130. Os resultados mostram menor penetração do ataque na região da JS quando as zonas de soldagem são acopladas em relação à JS ensaiada isoladamente, o que é atribuído à proteção catódica desta região em relação à ZTA e MB, zonas que apresentam maior densidade de fase T1 em relação à JS.

Figura 130 - Imagens de perfilometria ótica em 3D da superfície das diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351 soldada por FSW imersa em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h. (a) ZTA(LR); (b) JS; (c) ZTA(LA); (d) perfil de profundidade relativos as linhas tracejadas de (a-c).

Fonte: autor da tese.

De modo a caracterizar o óxido formado sobre a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW, espectros de XPS foram obtidos após 24 h de imersão em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl, Figura 131. Não foram observadas variações significativas de composição química deste óxido em função da zona de soldagem. Os valores numéricos das % atômicas obtidos ao longo da amostra soldada após exposição ao meio corrosivo são mostrados na Tabela 24.

Figura 131 - Espectros de XPS de alta resolução obtidos para a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW após 24h de imersão em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Tabela 24 - Valores numéricos da composição química da superfície da liga soldada por FSW 2098-T351 em diferentes pontos após imersão em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl por 24 h.

Pontos	O1s	Al2p	Cu2p3	Ag3d	Mg1s
p1	59,24	38,31	2,15	0,3	0
p2	59,8	37,82	2,1	0,28	0
p3	59,46	37,9	2,32	0,32	0
p4	59,94	37,75	2,08	0,22	0
p5	60,01	37,27	2,4	0,32	0
p6	59,53	37,69	2,28	0,5	0
p7	58,93	37,21	3,13	0,47	0,26
p8	59,43	37,7	2,36	0,5	0

Fonte: autor da tese.

É observado enriquecimento da superfície da amostra em óxido, Ag, Cu e, mais raramente, em Mg, quando os espectros da amostra corroída (Corr) são comparados com aqueles da amostra polida (Pol.), Figura 132. Como mencionado anteriormente, picos de Mg1s com energias de ligação em torno de 1303,9 eV estão relacionados aos óxidos de Mg [106]. O maior teor de Mg na amostra Pol. em relação à amostra Corr está relacionado à alta atividade deste elemento que, durante o ataque corrosivo, é rapidamente dissolvido. Energias de ligação entre 932,2 eV e 953,2 eV indicam a presença de partículas intermetálicas ricas em Cu na liga [107], redeposição de Cu

[173,174] e óxido de Cu [108]. Já os picos de Ag relacionam-se à presença de óxido de Ag (374 eV) e a Ag⁰ metálica (368 eV) [109].

Figura 132 – Comparação entre espectros de XPS de alta resolução obtidos para a superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW polida (Pol.) e após 24 h de imersão em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl (Corr.).

Fonte: autor da tese.

5.3.2.2 Identificação das regiões anódicas e catódicas da liga 2098-T351 soldada por FSW por ensaio de visualização em gel de ágar-ágar.

O ensaio de visualização em gel ágar-ágar forneceu informações adicionais sobre a reatividade das diferentes zonas de soldagem da liga 2098-T351 ensaiadas acopladas galvanicamente, Figura 133. O ensaio foi realizado em diferentes configurações de acoplamento galvânico, Figura 133(a-c), e os resultados comparados com aqueles obtidos para o MB, Figura 133(d).

Figura 133 - Ensaio de visualização em gel de ágar-ágar com $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para a liga 2098-T351 soldada por FSW. (a) acoplamento de todas as zonas de soldagem; (b) acoplamento entre a junta soldada e a zona termicamente afetada do lado de avanço (JS/ZTA (A)) e retrocesso (JS/ZTA (R)); (c) acoplamento entre a zona misturada e as zonas termomecanicamente afetadas (ZTMA/ZM) e entre a ZTA e metal base do lado de avanço (ZTA(A)/MB) e (ZTA(R)/MB); (d) MB.

Fonte: autor da tese.

Os resultados mostraram que, independentemente do tipo de acoplamento, entre as zonas afetadas pela soldagem, a região da JS (ZTMA e ZM) é sempre catódica em relação às demais zonas da liga soldada. O acoplamento galvânico é, portanto, estabelecido entre a região catódica (ZM e ZTMA) e a região anódica (ZTA e MB). Além disso, observou-se que o LA apresentou maior atividade catódica (regiões verdes) em relação ao LR, uma vez que após 30 min de ensaio já era possível observar atividade catódica (área verde) no centro da amostra, sempre com maior intensidade no LA. Com o tempo, as zonas anódicas e catódicas tornaram-se cada vez mais separadas e, conseqüentemente, facilmente identificadas. Outra característica interessante é

que o acoplamento entre as diferentes regiões de soldagem favoreceu a cinética do processo corrosivo. Enquanto nas amostras soldadas, as regiões catódicas e anódicas foram identificadas desde os primeiros 30 min do ensaio, a identificação dessas regiões foi mais lenta para o MB.

As altas temperaturas alcançadas nas zonas ZM e ZTMA levaram à dissolução parcial da fase T1 e diminuíram a suscetibilidade destas zonas à CLS. Por outro lado, na ZTA, onde temperaturas mais baixas ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram atingidas, e no MB, a fase T1 estava presente em altas quantidades favorecendo a presença de CLS. Nas áreas anódicas, a acidificação ocorre devido à hidrólise promovida por cátions metálicos, enquanto na região afetada pela soldagem ocorre a reação catódica de redução de oxigênio com geração de íons hidroxila. Apesar de a JS atuar como região catódica em relação à ZTA e MB, a remoção do gel revelou que houve corrosão na região da JS, provavelmente associada ao ataque químico do óxido em torno das partículas micrométricas, devido à alcalinização local do meio [175].

5.3.2.3 Avaliação do comportamento eletroquímico das diferentes zonas de soldagem FSW da liga 2098-T351 por técnicas eletroquímicas locais.

A Figura 134 apresenta os resultados obtidos por SVET para diferentes zonas ensaiadas acopladas com as zonas vizinhas. O ensaio foi realizado com o acoplamento entre JS (ZM e ZTMA) e a ZTA, tanto no LA como no LR. O comportamento isolado da JS, também foi analisado. As amostras foram expostas a solução $0,005\text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 24 h.

Figura 134 - (a-c) Mapas de SVET de diferentes regiões da liga 2098-T351 soldada por FSW; (d-f) macroscopia das superfícies após 24 h de imersão em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

Apesar da distribuição uniforme de corrente observada na JS (ZTMA/ZM), na Figura 134(b), as densidades de corrente associadas a esta região são menores que as resultantes do acoplamento galvânico entre a JS e a ZTA, seja no LR ou no LA, onde regiões de CLS (setas vermelhas) foram observadas, Figura 134(a) e (c). Esses resultados estão de acordo com o ensaio de ágar. Além dos efeitos de acoplamento galvânico entre as zonas afetadas pela FSW, os resultados de SVET também mostraram que as principais correntes anódicas são devidas ao intenso ataque de corrosão nos locais de CLS associada à fase T1. A Figura 135 mostra que locais de CLS também se desenvolvem quando o par galvânico entre ZTMA e ZM é estabelecido.

Figura 135 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas na região da junta soldada (JS) mostrando locais de corrosão localizada severa (CLS) após ensaio SVET em solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Fonte: autor da tese.

5.3.2.4 Susceptibilidade à corrosão intergranular e exfoliação da liga 2098-T351 soldada por FSW.

Ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular (IGC) e exfoliação em solução de EXCO realizados na liga soldada revelaram diferenças de resistência a estas formas de corrosão nas diferentes zonas.

A Figura 136 (a) mostra o MB durante o ensaio de suscetibilidade à IGC. Após imersão, a superfície foi completamente coberta por bolhas de gás. Após 6 h de exposição à solução, a amostra ensaiada foi removida da solução e observada na seção transversal.

Figura 136 - (a) Imagem *in situ* do MB durante o ensaio de imersão na solução de IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H₂O₂); (b) - (d) seção transversal da liga 2098-T351 após imersão em solução de ensaio IGC por 6 h mostrando ataque intragranular (IGA).

Fonte: autor da tese.

O tipo de ataque observado foi intragranular (IGA), Figura 136(b). Além disso, diferentes tipos de ataque foram observados dependendo do grão. O primeiro tipo caracterizado pelo consumo integral do grão, Figura 136(c) e, o segundo tipo, observado apenas nos grãos mais próximos a superfície. Estes grãos apresentaram um ataque do tipo IGA, porém em regiões localizadas e em formato esférico, Figura 136(d). Essa variação do tipo de ataque observada na superfície da amostra está relacionada às heterogeneidades da superfície relativas às etapas de conformação.

A JS (TMAZ e ZM) apresentou alta atividade eletroquímica durante o período de imersão, conforme indicado pela intensa formação de bolhas de gás em relação ao MB, Figura 137(a).

Figura 137 - (a) Imagens *in-situ* e (b) - (d) imagens de MEV da liga 2098-T351 soldada por FSW durante e após 6h do ensaio de suscetibilidade à IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H_2O_2). (a) Amostra durante exposição à solução de ensaio. (b) - (d) Imagens de seções transversais de (b-c) zona termicamente afetada de baixa temperatura, ZTA (BT); (d-e) zona termicamente afetada de alta temperatura, ZTA (AT); (f-g) zona misturada, ZM.

Fonte: autor da tese.

A observação da seção transversal mostrou que a JS, Figura 137(d), e algumas áreas isoladas da ZTA, Figura 137(d), foram as zonas com maior suscetibilidade à IGC. De acordo com os resultados, a ZTA pode ser dividida em duas partes: (1) a zona termicamente afetada de alta temperatura, onde temperaturas na faixa de 240 °C a 300 °C foram atingidas, ZTA (AT), no LR, e entre 320 °C e 380 °C no LA; e (2) a zona afetada por temperaturas mais baixas, ZTA (BT), em que as temperaturas alcançadas estavam abaixo da faixa mencionada. Na ZTA (AT), o ataque foi do tipo IGA com morfologia arredondada, Figura 137(d), provavelmente devido às heterogeneidades na camada deformada superficial. A ZTA (BT) mostrou susceptibilidade à IGA e esfoliação, sendo o ataque nesta região mais severo que no MB, Figura 136.

Ensaio de EIS foram realizados na solução de susceptibilidade à IGC e os resultados são mostrados na Figura 138. Esses resultados estão de acordo com as características da superfície após o ensaio de imersão. De acordo com os dados de EIS, as maiores impedâncias foram relacionadas ao MB.

Figura 138 - (a) Transformada de Kramers-Kronig para a zona misturada (ZM); (b) diagramas de EIS das diferentes regiões soldadas da liga 2098-T351 após 1 h de imersão em solução composta por 1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H₂O₂.

Fonte: autor da tese.

Três constantes de tempo foram observadas nesta solução para todas as regiões analisadas. A primeira em torno de 10^3 Hz, em algumas zonas aparecendo na forma de ombro, é relacionada às camadas presentes na superfície da liga, seja de bolhas de gás ou de produtos de corrosão precipitados; a segunda na faixa entre 10^2 Hz e 10 Hz, associada aos processos eletroquímicos na interface entre eletrólito e liga exposta sob os defeitos, e a terceira, em frequências inferiores a 1 Hz, relacionada aos processos de corrosão. As maiores impedâncias foram relacionadas ao MB, e nesta zona a penetração do ataque foi superficial, enquanto na ZM, relacionada às menores impedâncias, a penetração do ataque foi profunda, Figura 137 (d-g) e Figura 139.

A comparação das zonas analisadas indicou que o ataque no MB foi do tipo IGA, enquanto que na ZM foi do tipo IGC e penetrou mais profundamente na amostra. Na ZTA as duas formas de ataque foram observadas, Figura 139 (c) e (d). As menores impedâncias a baixas frequências para a ZM indicam o intenso processo corrosivo na região dos contornos de grão, Figura 139(e) e (f). As demais regiões sofreram ataque intragranular, Figura 139(a) e (b), e as maiores impedâncias nas baixas frequências do MB explicam a baixa penetração do ataque corrosivo. O ombro observado no pico de ângulo de fase na ZM indica ataque do filme óxido, comprovado pela grande quantidade de bolhas de gás observadas na Figura 137(a). De fato, o ensaio de imersão para tempos longos mostraram alta susceptibilidade da ZM e da ZTA ao ataque corrosivo. Portanto, os resultados de EIS apresentam boa correlação com a observação das superfícies de cada zona após os ensaios.

Figura 139 - Imagens de SEM de diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW após exposição à solução de ensaio para IGC (1 L de água deionizada, 57 g de NaCl e 10 mL de H_2O_2) por 1 h, seguida por ensaio de EIS. (a-b) metal base (MB); (c-d) zona termicamente afetada (ZTA); (e-f) zona misturada (ZM).

Fonte: autor da tese.

Algumas regiões isoladas e de alta resistência à IGC foram observadas na ZTA (AT) próximo à JS. No entanto, ataque IGA foi observado nos grãos superficiais. Esse resultado pode resultar de diferenças observadas entre a NSDL e as áreas internas da placa. A presença da fase T1, grosseira na região da ZTA (BT), favoreceu o processo de esfoliação nesta região. A fase T1, menor e grosseira, além das PFZ largas, aumenta a diferença de potencial e, consequentemente, a atividade eletroquímica nessa região. A ausência de IGC

no MB e ZTA (BT) mostra que o mecanismo de propagação da corrosão nessas regiões é por ataque intragranular.

Na Figura 140, são apresentados os resultados de observação da liga 2098-T351 soldada por FSW durante exposição à solução EXCO. Atividades muito altas foram observadas no MB pela formação de grande volume de bolhas, Figura 140(a). No entanto, na amostra soldada, Figura 140(b), dois comportamentos diferentes foram notados. A JS mostrou menor reatividade e, conseqüentemente, maior resistência à esfoliação, em relação ao MB.

Figura 140 - Imagens do (a) MB e (b) amostras soldadas da liga 2098-T351 durante exposição à solução do ensaio de susceptibilidade à esfoliação (EXCO) composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada (até 1 L de solução).

Fonte: autor da tese.

Na Figura 141 é mostrada a seção transversal do MB após 48h de exposição à solução do ensaio de esfoliação (EXCO).

Figura 141 - Seção transversal do metal base (MB) da liga 2098-T351 após 48 h de exposição à solução do ensaio de susceptibilidade à esfoliação (EXCO) composta de 234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada (até 1 L de solução).

Fonte: autor da tese.

É possível observar que esta região tem alta suscetibilidade à esfoliação. Nesta zona, a IGA foi o tipo de ataque preferencial, apresentando duas formas distintas de propagação. A primeira caracteriza-se pelo consumo total do grão, grão A, enquanto a segunda ocorre apenas em alguns grãos e consiste em ataque cristalográfico, grão B. Este efeito da orientação dos grãos foi discutido nas seções anteriores.

Analisando uma macrografia da amostra soldada após ensaio em solução EXCO, foi observada relação entre a susceptibilidade da amostra soldada à esfoliação e a microdureza, Figura 142.

Figura 142 – Superfície da liga 2098-T351 soldada por FSW exposta por 48 h em solução do ensaio de esfoliação (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução) mostrando a relação entre a suscetibilidade à esfoliação e a dureza representada pelo perfil de microdureza. AT = alta temperatura, BT = baixa temperatura.

Fonte: autor da tese.

A microdureza tem relação direta com o teor das fases endurecedoras, com predominância para a fase T1 nesta liga. Esta relação permite concluir que as regiões que apresentam menor densidade de fase T1 são aquelas que apresentam maior resistência à esfoliação. Além disso, o ensaio revelou outras características das zonas afetadas pelo processo de soldagem. De acordo com a macrografia, após o ensaio em solução EXCO foi observado que a região da ZTA nas adjacências imediatas da ferramenta de soldagem também apresenta alta resistência à esfoliação, este resultado foi relacionado às temperaturas atingidas nessa região. Confirmando os resultados obtidos para o ensaio de IGC onde a ZTA foi dividida em duas regiões, zona termicamente afetada de

baixa temperatura, ZTA (BT), e zona termicamente afetada de alta temperatura, ZTA (AT).

Na Figura 143 são apresentadas micrografias da seção transversal das diferentes zonas afetadas pelo processo de soldagem.

Figura 143 - Micrografias por SEM da seção transversal da liga 2098-T351 soldada por FSW e exposta por 48 h em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução). (a) ZTA (exposta a baixas temperaturas - BT); (b) ZTA (exposta a altas temperaturas - AT) do lado de retrocesso (LR); (c) ZTA (exposta a altas temperaturas - AT) do lado de avanço (LA); (d) junta soldada (ZM e ZTMA).

Fonte: autor da tese.

A ZTA(BT) apresentou alta atividade eletroquímica, Figura 143(a) e susceptibilidade à esfoliação, assim como foi observado no MB. A região da ZTA(AT) apresentou alta resistência à esfoliação, Figura 143(c), de forma similar ao que também foi observado para a JS (ZTMA e ZM), Figura 143(d). Esses resultados apoiam a hipótese do efeito da fase T1 na suscetibilidade à esfoliação da liga 2098-T351. Apesar da resistência à esfoliação, regiões de IGC foram observadas na ZTA (AT), tanto no LA como no LR, sendo o LA mais suscetível. Estes resultados podem ser correlacionados com a maior eficiência do acoplamento galvânico na ZTA do LA. Como a ZTMA do LA foi exposta às

maiores temperaturas durante a soldagem, nesta região ocorreu a maior dissolução da fase T1. Portanto, o acoplamento galvânico entre esta região de baixa concentração de fase T1 com regiões de maior teor de fase T1 (ZTA) favorecem maior diferença de potencial e maior eficiência das pilhas galvânicas. Por outro lado, o intenso ataque na ZTA exposta a baixas temperaturas e o MB promove a proteção catódica da JS, não tendo sido observado ataque significativo nesta região.

Diagramas de EIS foram obtidos em solução do ensaio de suscetibilidade à esfoliação (EXCO), para se estabelecer uma correlação entre as características de corrosão das diversas zonas e respectiva resposta eletroquímica, Figura 144.

Devido à alta agressividade do meio corrosivo, as impedâncias para todas as zonas ensaiadas foram muito baixas. Apenas uma constante de tempo é observada nos diagramas em frequências da ordem de 100 Hz, relacionada com os processos de corrosão controlados por transferência de carga, o que seria esperado considerando a acidez do meio de ensaio. De acordo com os resultados de EIS, a suscetibilidade à esfoliação aumentou na seguinte sequência: ZM < MB < ZTA (BT). Estes resultados apresentam boa correlação com as observações da superfície após ensaio, Figura 145, e os resultados do ensaio de imersão por 48h apresentados anteriormente.

Figura 144 - (a) Transformada de Kramers-Kronig para a ZM; (b-d) diagramas de EIS das diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW obtidos de amostras polidas após 1 h de imersão em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO₃ e 6 mL de HNO₃ em água deionizada até 1 L de solução).

Fonte: autor da tese.

O alargamento observado no pico de fase para ZM sugere que após 1 h de imersão em solução EXCO ainda existe óxido naturalmente formado e remanescente sobre essa região, observando-se regiões livres de ataque na superfície, Figura 145(e-f). A contribuição deste óxido é indicada na resposta de impedância as mais altas temperaturas. Na ZM, IGA foi raramente observada ocorrendo predominância de IGC. Entretanto, regiões não atacadas foram observadas sobre a superfície. No MB, ocorreu preferencialmente IGA, embora regiões de ataque em contornos de subgrãos tenham sido observadas na superfície exposta, Figura 145(a-b). A maior extensão do ataque no MB

explica os menores valores de impedância desta zona. As baixas impedâncias também para a ZTA(BT) são explicadas pela presença de fase T1 grosseira e aparecimento de PFZs ocasionadas pela influência das baixas temperaturas na microestrutura da liga 2098-T351. Comparando-se as micrografias das zonas ensaiadas com a ZTA(BT), é observado claramente a elevada suscetibilidade à esfoliação desta zona, Figura 145(c-d). Os resultados indicam que os ensaios de EIS em soluções agressivas como a solução de EXCO, e a solução de IGC, mostram boa correlação com os resultados de imersão.

Figura 145 - Imagens das diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW obtidas de amostras polidas e imersas por 1 h em solução EXCO (234 g de NaCl, 10 g de KNO_3 e 6 mL de HNO_3 em água deionizada até 1 L de solução). (a-b) MB; (c-d) ZTA; (e-f) ZM.

Fonte: autor da tese.

Outra característica interessante observada na amostra soldada após o ensaio de imersão em EXCO é que, assim como para o MB, processos corrosivos continuaram ativos por longos períodos após remoção da amostra da solução sendo esta deixada por exposição ao ar, Figura 146.

Assim como discutido para o MB, os resultados devem estar relacionados à penetração de hidrogênio no interior do material seguida pela fragilização da liga. A região de maior suscetibilidade a este tipo de ataque, observado após remoção da solução foi a ZTA, dos dois lados da amostra ensaiada. Este resultado é, portanto, indicativo da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dessa liga, e do aumento desta suscetibilidade na ZTA.

Na Tabela 25 é mostrado um breve resumo dos tipos de corrosão observados de acordo com cada zona da liga 2098-T351, afetada (ZTA, ZTMA e ZM) ou não (MB) pelo processo de soldagem.

Tabela 25 - Resumo dos principais tipos de corrosão observados nas diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por FSW.

Zona	Tipos principais de corrosão	Comportamento eletroquímico	Características Microestruturais
MB	Cavidades, trincheiras, CLS associada à corrosão intragranular, esfoliação associada à corrosão IGA,	Anódica	Grãos alongados; fase T1 finamente dispersa.
ZTA (BT)	Cavidades, trincheiras, CLS associada à IGA, esfoliação associada à corrosão IGA,	Anódica (alta atividade)	Grãos alongados; fase T1 pequena grosseira; PFZ.
ZTA (AT)	Cavidades, trincheiras, CLS associada à IGA, IGC,	Catódica (EXCO)	Grãos alongados; fase T1 reduzida, pequena e grosseira.
ZTMA	Cavidades, trincheiras, CLS associada à IGA, IGC	Catódica	Grãos alongados; fase T1 reduzida, pequena e grosseira; fase δ' , zonas GP, segregações nos contornos de grãos.
ZM	Cavidades, trincheiras, CLS associada à IGC	Catódica	Grãos alongados; fase T1 reduzida, pequena e grosseira; fase δ' , zonas GP e segregações nos contornos de grãos.

Fonte: autor da tese.

Figura 146 - Imagens da liga 2098-T351 soldada por FSW após 48h de exposição à solução EXCO; (a-b) após remoção da solução; (c-d) após 4 semanas da remoção da solução; (e-f) após 1 ano da remoção da solução.

Fonte: autor da tese.

6 CONCLUSÕES

A condição da superfície tem grande influência no comportamento frente à corrosão da liga 2098-T35. Portanto, a padronização da superfície é um fator importante na avaliação da resistência à corrosão desse material.

Quando comparada à liga 2024-T3, a liga 2098-T351 apresentou maior resistência à penetração da corrosão. Por outro lado, as áreas relativas à corrosão localizada severa (CLS) foram maiores e associadas à corrosão intragranular (IGA) na liga 2098-T351. Na liga 2024-T3, as áreas afetadas pela CLS foram menores e este tipo de ataque se propagou intergranularmente (IGC). Além disso, a liga 2098-T351 mostrou maior susceptibilidade à esfoliação em relação à liga 2024-T3. Portanto, em termos de resistência à corrosão, estes fatores devem ser levados em consideração na seleção dessas ligas para uma dada aplicação.

Diferentes mecanismos de propagação da corrosão foram observados nas diferentes zonas da liga 2098-T351 soldada por fricção e mistura (FSW). O ataque IGC foi associado às regiões expostas às maiores temperaturas durante o processo de soldagem. Quando analisadas isoladamente, todas as zonas soldadas foram susceptíveis à CLS. Entretanto, ao serem acopladas galvanicamente, apenas o metal base (MB) e a zona termicamente afetada (ZTA) mostraram-se susceptíveis ao este tipo de ataque. Logo, de maneira geral a região da junta soldada (JS), que compreende a zona misturada (ZM) e a zona termomecanicamente afetada (ZTMA), atua como catódica em relação à ZTA e ao MB quando acopladas galvanicamente

Os resultados eletroquímicos por técnicas globais em meios altamente agressivos mostraram boa correlação com os testes de imersão. Já a utilização de técnicas eletroquímicas locais mostrou-se eficaz no estudo comparativo da resistência à corrosão de diferentes ligas de Al, diferentes condições superficiais e das diferentes zonas de soldagem, em meios de baixa agressividade.

7 REFERÊNCIAS

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS. **ASM Handbook Properties and selection: Nonferrous alloys and Special-purpose Materials**. [s.l: s.n.]. v. 2
- [2] WARNER, T. Recently-Developed Aluminium Solutions for Aerospace Applications. **Materials Science Forum**, v. 519–521, p. 1271–1278, 2006.
- [3] RIOJA, R. J.; LIU, J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3325–3337, 2012.
- [4] DEMOPOULOS, J. **Corrosion Resistance of Silane Coatings on Aluminum and Magnesium Alloys**. 2017. 744 f. The University of Akron. 2017.
- [5] MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 50, n. 1–2, p. 1–78, 2005.
- [6] 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, n. 6, p. 980–1023, 2008.
- [7] THREADGILL, P. L. et al. Friction stir welding of aluminium alloys. **International Materials Reviews**, v. 54, n. 2, p. 49–93, Mar. 2009.
- [8] SHUKLA, A. K.; BAESLACK, W. A. Study of microstructural evolution in friction-stir welded thin-sheet Al-Cu-Li alloy using transmission-electron microscopy. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 6, p. 513–516, 2007.
- [9] SHUKLA, A. K.; BAESLACK, W. A. Study of process/structure/property relationships in friction stir welded thin sheet Al-Cu-Li alloy. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 14, n. 4, p. 376–387, 2009.
- [10] FONDA, R. W.; BINGERT, J. F. Precipitation and grain refinement in a 2195 Al friction stir weld. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 37, n. 12, p. 3593–3604, 2006.
- [11] JARIYABOON, M. et al. The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024-T351. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 877–909, 2007.
- [12] ABREU, C. P. DE et al. **Multiscale Electrochemical Study of Welded Al Alloys Joined by Friction Stir Welding**. [s.l: s.n.]. v. 164

- [13] DONATUS, U. et al. Areas of concern in an anodised dissimilar friction stir weld of AA5083 and AA6082 aluminium alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 94, n. April, p. 70–75, 2016.
- [14] MOKADDEM, M. et al. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 11, p. 3779–3786, 2010.
- [15] ZHAO, D. et al. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. SUPPL. 1, p. 371–374, 2010.
- [16] FAHRENHOLTZ, W. G. et al. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 208–213, 2002.
- [17] MA, Y. et al. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4141–4151, 2011.
- [18] MA, Y. et al. Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation. **Corrosion Science**, v. 107, p. 41–48, 2015.
- [19] DE, P. S. S.; MISHRA, R. S. S.; BAUMANN, J. A. A. Characterization of high cycle fatigue behavior of a new generation aluminum lithium alloy. **Acta Materialia**, v. 59, n. 15, p. 5946–5960, 2011.
- [20] LI, J. F. et al. Microstructure and mechanical properties of Mg, Ag and Zn multi-microalloyed Al-(3.2-3.8)Cu-(1.0-1.4)Li alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 7, p. 2103–2112, 2015.
- [21] PRASAD, N. E.; GOKHALE, A. A.; WANHILL, R. J. H. **Aluminum Lithium Alloys**. [s.l: s.n.].
- [22] CHO, A. (12) **United States Patent** United States of America, 2007.
- [23] MA, Y. et al. Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum-lithium alloy: The role of intermetallic particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 201–210, 2015.
- [24] BELOV, N. A.; ESKIN, D. G.; AKSENOV, A. A. **Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys**. Oksford: Elsevier Science, 2005.
- [25] GABLE, B. M.; SHIFLET, G. J.; STARKE, J. A. Alloy development for the enhanced stability of Ω precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys. **Metallurgical and**

Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, v. 37, n. 4, p. 1091–1105, 2006.

[26] GUÉRIN, M. et al. Effect of varying conditions of exposure to an aggressive medium on the corrosion behavior of the 2050 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Science**, v. 85, p. 455–470, 2014.

[27] MASUDA, T. et al. Combined Effect of Pre-Straining and Pre-Aging on Bake-Hardening Behavior of an Al-0.6 mass%Mg-1.0 mass%Si Alloy. **Materials Transactions**, v. 51, n. 2, p. 325–332, 2010.

[28] YIN, D. et al. Effect of natural ageing and pre-straining on the hardening behaviour and microstructural response during artificial ageing of an Al-Mg-Si-Cu alloy. **Materials and Design**, v. 95, p. 329–339, 2016.

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

[30] WANG, Z. M.; SHENOY, R. N. Microstructural Characterization of Aluminium-Lithium Alloys 1460 and 2195. **Analytical Services & Materials, Inc., Hampton, Virginia**, n. February, p. 37, 1998.

[31] TAVARES, S. M. O.; SANTOS, J. F. DOS; CASTRO, P. M. S. T. DE. Friction stir welded joints of Al-Li Alloys for aeronautical applications: Butt-joints and tailor welded blanks. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 65, p. 8–13, 2013.

[32] WILLIAMS, J. C.; STARKE, E. A. Progress in structural materials for aerospace systems. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5775–5799, 2003.

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

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

[35] SALEM, H. G.; LYONS, J. S. Effect of equal channel angular extrusion on the microstructure and superplasticity of an Al-Li alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 11, n. 4, p. 384–391, 2002.

[36] DAVIS, J. R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. [s.l.] ASM International, 1999.

[37] OGLE, K. et al. The cathodic dissolution of Al, Al₂Cu, and Al alloys.

Electrochimica Acta, v. 56, n. 4, p. 1711–1718, 2011.

[38] BROWN, R. H.; FINK, W. L.; HUNTER, M. S. Measurement of Irreversible Potentials as a Metallurgical Research Tool. **Tans. AIME**, v. 143, p. 115, 1941.

[39] GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024-T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, p. 421–438, 1999.

[40] BLANC, C. et al. Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3838–3851, 2006.

[41] KEDDAM M. et al. Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 1, p. 87–97, 1997.

[42] LITTLE, D. A.; CONNOLLY, B. J.; SCULLY, J. R. An electrochemical framework to explain the intergranular stress corrosion behavior in two Al–Cu–Mg–Ag alloys as a function of aging D.A. **Corrosion Science**, v. 49, p. 347–372, 2007.

[43] MORAN, J. P. et al. The Influence of Composition and Microstructure on the Corrosion Behavior of Two AlLiX Alloys. **Corrosion**, v. 43, n. 6, 1987.

[44] DONATUS, U. et al. On the AA2198-T851 alloy microstructure and its correlation with localized corrosion behaviour. **Corrosion Science**, Dec. 2017.

[45] SOUSA ARAUJO, J. V. DE et al. On the severe localized corrosion susceptibility of the AA2198-T851 alloy. **Corrosion Science**, v. 133, n. December 2017, p. 132–140, 2018.

[46] MACHADO, C. et al. Correlating the modes of corrosion with microstructure in friction stir welded AA2198-T8 alloy in aqueous hydrogen peroxide-chloride medium. **Corrosion**, 2019.

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

[48] GARRARD, W. N. Corrosion Behavior of Aluminum-lithium alloys. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 215–225, 1994.

[49] SERDECHNOVA, M. et al. On the cathodic dissolution of Al and Al alloys. **Electrochimica Acta**, v. 124, n. APRIL, p. 9–16, 2014.

[50] MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride

ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421–1438, 2003.

[51] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Insight Into the Pitting Corrosion Behavior of Aluminum Alloys. **Corrosion Science**, v. 33, n. 8, p. 1193–1202, 1992.

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

[53] R.G. BUCHHEIT JR., J.P. MORAN, G. E. S. Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090- The Role of Microstructural Heterogeneity. **Corrosion**, v. 46, n. 8, p. 610–617, 1990.

[54] MA, Y. LONG et al. Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al–Li alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 6, p. 1472–1481, 2016.

[55] GUÉRIN, M. et al. Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 102, p. 291–300, 2016.

[56] C. KUMAI, J. KUSINSKI, G. THOMAS, T. M. D. et al. Influence of Aging at 200 C on the Corrosion Resistance of Al–Li and Al–Li–Cu Alloys. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 294–302, 1989.

[57] WENJIE, L. et al. Effect of aging on the mechanical properties and corrosion susceptibility of an Al–Cu–Li–Zr alloy containing Sc. **Rare Metals**, v. 27, n. 2, p. 146–152, 2008.

[58] AMBAT, R.; DWARAKADASA, E. S. THE INFLUENCE OF pH ON THE CORROSION OF MEDIUM STRENGTH AEROSPACE ALLOYS 8090, 2091 AND 2014. **Corrosion Science**, v. 33, n. 5, p. 681–690, 1992.

[59] YUE, X. et al. Corrosion Properties of Light-weight and High-strength 2195 Al–Li Alloy. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 24, p. 681–686, 2011.

[60] LI, H. Y.; KANG, W.; LU, X. C. Effect of age-forming on microstructure, mechanical and corrosion properties of a novel Al–Li alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 640, p. 210–218, 2015.

[61] KELLY, D. J.; ROBINSON, M. J. Influence of Heat Treatment and Grain Shape on Exfoliation Corrosion of Al–Li Alloy 8090. **Corrosion Science**, v. 49, n. 10, p. 787–795, 1993.

[62] SCHNEIDER, J. A.; NUNES, A. C. Characterization of plastic flow and

resulting microtextures in a friction stir weld. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35, n. 4, p. 777–783, 2004.

[63] STEUWER, A. et al. A combined approach to microstructure mapping of an Al-Li AA2199 friction stir weld. **Acta Materialia**, v. 59, n. 8, p. 3002–3011, 2011.

[64] GAO, C. et al. Correlation of microstructure and mechanical properties in friction stir welded 2198-T8 Al-Li alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 639, p. 489–499, 2015.

[65] DONATUS, U. et al. Correlation between corrosion resistance, anodic hydrogen evolution and microhardness in friction stir weldment of AA2198 alloy. **Materials Characterization**, v. 144, n. July, p. 99–112, 2018.

[66] DONATUS, U.; BERBEL, L. O.; COSTA, I. Qualitative use of potentiodynamic polarization and anodic hydrogen evolution in the assessment of corrosion susceptibility in AA2198-T851 Al – Cu – Li alloy. **Materials and Corrosion**, n. April, p. 1–14, 2018.

[67] RAMBABU, G. et al. Optimization of friction stir welding parameters for improved corrosion resistance of AA2219 aluminum alloy joints. **Defence Technology**, v. 11, p. 330–337, 2015.

[68] VENKATA RAO, C.; SRINIVASA RAO, K. Influence of tool pin profile on microstructure and corrosion behaviour of AA2219 Al–Cu alloy friction stir weld nuggets. **Defence Technology**, v. 11, n. 3, p. 197–208, 1 Sep. 2015.

[69] VENKATA RAO, C.; MADHUSUDHAN REDDY, G.; SRINIVASA RAO, K. Microstructure and pitting corrosion resistance of AA2219 AlCu alloy friction stir welds e Effect of tool profile. **Defence Technology**, v. 11, p. 123–131, 2015.

[70] ELATHARASAN, G.; KUMAR, V. S. S. Corrosion analysis of friction stir-welded aa 7075 aluminium alloy. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 60, n. 1, p. 29–34, 2014.

[71] PATIL, H.; SOMAN, S. INFLUENCE OF WELD-PROCESS PARAMETERS ON THE MATERIAL CHARACTERIZATION OF THE FRICTION-STIR-WELDED JOINTS OF THE AA6061-T6 ALUMINIUM ALLOY. **Materials and technology**, v. 47, n. 5, p. 639–645, 2013.

[72] BOUSQUET, E. et al. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint. **Corrosion**

Science, v. 53, n. 9, p. 3026–3034, 2011.

[73] SHARMA, C.; DWIVEDI, D. K.; KUMAR, P. Influences of friction stir welding on the microstructure, mechanical and corrosion behaviour of Al-Zn-Mg aluminium alloy 7039. **Engineering Review**, v. 35, n. 3, p. 267–274, 2015.

[74] PROTON, V. et al. 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.

[75] CORRAL, J. et al. Corrosion of friction-stir welded aluminum alloys 2024 and 2195. **Journal of materials science letters**, n. 19, p. 2117–2122, 2000.

[76] ASTARITA, A. et al. Stress corrosion cracking behaviour of conventional and innovative aluminium alloys for aeronautic applications. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 10, p. 1610–1618, 1 Oct. 2013.

[77] XINXIN ZHANG, BING LIU, XIAORONG ZHOU, J. W.; CHEN LUO, ZHIHUA SUN, Z. T. AND F. L. Corrosion behavior of friction stir welded 2A97 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion**, v. 9312, n. August, p. 2418, 2017.

[78] DHONDT, M. et al. Effects of microstructure and local mechanical fields on intergranular stress corrosion cracking of a friction stir welded aluminum-copper-lithium 2050 nugget. **Corrosion Science**, v. 86, p. 123–130, 2014.

[79] LUO, C. et al. Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium-copper-lithium alloy in sodium chloride solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 61–70, 2016.

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

[81] NISKANEN, P. et al. CORROSION OF ALUMINUM ALLOYS CONTAINING LITHIUM. **Corrosion Science**, v. 22, n. 4, p. 283–304, 1982.

[82] GHOSH, K. S.; DAS, K.; CHATTERJEE, U. K. Characterization of Retrogression and Reaging Behavior of 8090 Al-Li-Cu-Mg-Zr. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. December, p. 3681–3691, 2004.

[83] GOEBEL, J.; GHIDINI, T.; GRAHAM, A. J. Stress-corrosion cracking characterisation of the advanced aerospace Al-Li 2099-T86 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 673, p. 16–23, 2016.

[84] GUI, J.; DEVINE, T. M. INFLUENCE OF LITHIUM ON THE CORROSION

OF ALUMINUM. **Scripta METALLURGICA**, v. 21, p. 853–857, 1987.

[85] HU, W.; MELETIS, E. I. Corrosion and Environment-Assisted Cracking Behavior of Friction Stir Welded Al 2195 and Al 2219 Alloys. **Materials Science Forum**, v. 331–337, p. 1683–1688, 2000.

[86] LI, J. F. et al. Study on localized corrosion mechanism of 2195 Al-Li alloy in 4.0% NaCl solution (pH 6.5) using a three-electrode coupling system. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 3, p. 192–196, 2005.

[87] LACROIX, L. et al. Simulating the galvanic coupling between S-Al 2CuMg phase particles and the matrix of 2024 aerospace aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 64, p. 213–221, 2012.

[88] SIDANE, D. et al. Local electrochemical study of friction stir welded aluminum alloy assembly. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 737, p. 206–211, 2015.

[89] BERTONCELLO, J. C. B.; MANHABOSCO, S. M.; DICK, L. F. P. Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, v. 94, p. 359–367, 2015.

[90] NANDAN, R. et al. Three-dimensional heat and material flow during friction stir welding of mild steel. **Acta Materialia**, v. 55, n. 3, p. 883–895, 2007.

[91] ALEXOPOULOS, N. D. et al. Mechanical properties degradation of (Al-Cu-Li) 2198 alloy due to corrosion exposure. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 597–603, 2016.

[92] SÁNCHEZ-AMAYA, J. M. et al. Experimental correlation between metallographic evaluation and electrochemical noise in intergranular corrosion tests of aluminium alloys. [s.d.].

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

[94] LUO, C. et al. Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy. **Corrosion Science**, v. 61, p. 35–44, 2012.

[95] QUEIROZ, F. M. et al. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2646–2657, 2008.

- [96] G. O. ILEVBARÉ et al. In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3. Corrosion Metrology. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 8, p. 453–464, 2004.
- [97] 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.
- [98] HUNTER, J. A. et al. Evolution of Near-Surface Deformed Layers on AA3104 Aluminium Alloy. **Materials Science Forum**, v. 765, p. 358–362, 2013.
- [99] LIU, B. et al. The corrosion behaviour of machined AA7150-T651 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 126, n. July, p. 265–271, 2017.
- [100] ZÄHR, J. et al. Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS. **Vacuum**, v. 86, n. 9, p. 1216–1219, 2012.
- [101] KLOPROGGE, J. T. et al. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 572–576, 2006.
- [102] ZHOU, B.; WANG, Y.; ZUO, Y. Evolution of the corrosion process of AA 2024-T3 in an alkaline NaCl solution with sodium dodecylbenzenesulfonate and lanthanum chloride inhibitors. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 735–744, 2015.
- [103] UHART, A. et al. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 751–759, 2016.
- [104] JINLONG, L.; HONGYUN, L.; TONGXIANG, L. Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM, EWF, XPS and EIS techniques. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 148–154, 2016.
- [105] MUÑOZ, L. et al. Improving the interaction between aluminum surfaces and polymer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 358, p. 435–442, 2019.
- [106] ZHANG, F. D. et al. **Corrosion behaviour of laser-cleaned AA7024 aluminium alloy**. [s.l: s.n.]. v. 435
- [107] KULINICH, S. A. et al. Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 23, p. 8386–8392, 2007.

- [108] VIROULAUD, R. et al. Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 927–938, 2017.
- [109] HOFLUND, G. B.; HAZOS, Z. F.; SALAITA, G. N. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag₂O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron. **Physical Review B**, v. 62, n. 16, p. 11126–11133, 2000.
- [110] DONATUS, U. et al. The effect of surface pretreatment on the corrosion behaviour of silanated AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 2, 2019.
- [111] BUCHHEIT, R. G. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2621, 1997.
- [112] ZHANG, W.; FRANKEL, G. S. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9 SPEC., p. 1193–1210, 2003.
- [113] FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, v. 11, n. 10, p. 38–44, 2008.
- [114] BOAG, A. et al. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 17–26, 2011.
- [115] HUGHES, A. E. et al. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 27–39, 2011.
- [116] GLENN, A. M. et al. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 40–50, 2011.
- [117] BOAG, A. et al. Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 90–103, 2010.
- [118] ZHANG, W. Anisotropy of Localized Corrosion in AA2024-T3. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 6, p. 268, 1999.
- [119] BLANC, C.; MANKOWSKI, G. Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 40, n. 2–3, p. 411–429, 1998.
- [120] RAO, J. C. et al. Where Does the Lithium Go? - A Study of the Precipitates in the Stir Zone of a Friction Stir Weld in a Li-containing 2xxx Series Al Alloy. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 4, p. 298–303, 2010.
- [121] WANG, S. C.; STARINK, M. J. Precipitates and intermetallic phases in

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

[122] HUANG, B. P.; ZHENG, Z. Q. Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al–Cu–Li–(Mg)–(Ag)–Zr–Ti alloys. **Acta Materialia**, v. 46, n. 12, p. 4381–4393, 1998.

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

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

[125] STARINK, M. J.; HOBSON, A. J.; GREGSON, P. J. DSC sample preparation for Al-based alloys. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 11, p. 1711–1716, 1996.

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

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

[128] GABLE, B. M. et al. The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al–Cu–Li–X alloy. **Journal of Light Metals**, v. 1, n. 14, p. 1–14, 2001.

[129] GABLE, B. M.; CSONTROS, A. A.; STARKE, E. A. A quench sensitivity study on the novel Al–Li–Cu–X alloy AF/C 458J. **J. Light Met**, v. 2, p. 65, 2002.

[130] CSONTROS, A. A.; STARKE, E. A. The effect of inhomogeneous plastic deformation on the ductility and fracture behavior of age hardenable aluminum alloys. **Int. J. Plast.**, v. 21, p. 1097–1118, 2005.

[131] M. A. MUÑOZ-MORRIS et al. Refinement of precipitates and deformation substructure in an Al–Cu–Li alloy during heavy rolling at elevated. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 492, p. 268–275, 2008.

[132] AL-RUBAIE, K. S. et al. Effect of pre-strain on the fatigue life of 7050-T7451 aluminium alloy. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 464, p. 141–150, 2004.

- [133] MEININGER, J. M. et al. Observations of tension/compression asymmetry in the cyclic deformation of aluminum alloy 7075. **Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.**, v. 19, n. 1, p. 85–97, 1996.
- [134] LIU, X. Y. et al. Effects of aging treatment on the intergranular corrosion behavior of Al-Cu-Mg-Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 263–267, 2015.
- [135] BIROL, Y. Pre-straining to improve the bake hardening response of a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 3, p. 169–173, 2005.
- [136] CERESARA, S.; FIORINI, P. Resistometric investigation of the ageing process after quenching and cold-work in AlZnMg alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 10, n. C, p. 205–210, 1972.
- [137] CAVALIERE, P. et al. 2198 Al-Li plates joined by Friction Stir Welding: Mechanical and microstructural behavior. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3622–3631, 2009.
- [138] ASKARI, A. et al. **Friction stir welding and processing**. Warrendale, PA, TMS: [s.n.].
- [139] DONATUS, U. et al. Flow patterns in friction stir welds of AA5083 and AA6082 alloys. **Materials and Design**, v. 83, p. 203–213, 2015.
- [140] LI, W. et al. Effect of rotation speed to welding speed ratio on microstructure and mechanical behavior of friction stir welded aluminum-lithium alloy joints. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 11, p. 1051–1058, 2013.
- [141] RAO, A. G. et al. Effect of multipass friction stir processing on corrosion resistance of hypereutectic Al–30Si alloy. **Corrosion Science**, v. 83, p. 198–208, Jun. 2014.
- [142] NOBLE, B. et al. Low temperature thermal stability of quaternary Al-Li-Cu-Mg-alloys. **Materials Science Forum**, v. 519–521, n. PART 1, p. 209–214, 2006.
- [143] JO, H. H.; HIRANO, K.-I. Precipitation Processes in Al-Cu-Li Alloy Studied by DSC. **Materials Science Forum**, v. 13–14, p. 377–382, 1987.
- [144] RIONTINO, G.; ABIS, S.; MENGUCCI, P. DSC investigation of natural ageing in high-copper AlCuMg alloys. **Materials Science Forum**, v. 331- 337 II, p. 1025–1030, 2000.

- [145] GROSSKREUTZ, J. G. The mechanisms of metal fatigue (II). **Physica Status Solidi (B)**, v. 47, n. 2, p. 359–396, 1971.
- [146] DONATUS, U. et al. Corrosion pathways in aluminium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 1, p. 55–62, Jan. 2017.
- [147] ZHANG, X. et al. The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Science**, v. 116, p. 14–21, 2017.
- [148] QUEIROZ, F. M. **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas à técnicas eletroquímicas**. 2008. 246 f. Universidade de São Paulo. 2008.
- [149] JORCIN, J.-B. **SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE : CARACTERISATION DE LA DELAMINATION DES PEINTURES ET DE LA CORROSION DES ALLIAGES Al-Cu**. 2007. 139 f. 2007.
- [150] MURAYAMA, M.; HONO, K. Role of Ag and Mg on precipitation of T1 phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 4, p. 701–706, 2001.
- [151] REICH, L.; MURAYAMA, M.; HONO, K. Evolution of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy—a three-dimensional atom probe study. **Acta Materialia**, v. 46, n. 17, p. 6053–6062, 1998.
- [152] BUCHHEIT, R. G.; MARTINEZ, M. A.; MONTES, L. P. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 1, p. 119–124, 2000.
- [153] BUCHHEIT, R. G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 11, p. 3994, 1995.
- [154] LI, J. F. et al. Corrosion mechanism associated with T1 and T2 precipitates of Al-Cu-Li alloys in NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 688–693, 2008.
- [155] MA, Y. et al. Distribution of intermetallics in an AA 2099-T8 aluminium alloy extrusion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1–2, p. 46–53,

2011.

[156] KIM, S. . et al. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 5, p. 835–839, 2001.

[157] LARIGNON, C. et al. Corrosion Damages Induced by Cyclic Exposure of 2024 Aluminum Alloy in Chloride-Containing Environments. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 9, p. C284, 2011.

[158] PRASAD, K. S.; N.E., P.; A.A., G. **Aluminum–Lithium Alloys**. Butterworth ed. [s.l: s.n.].

[159] BURLEIGH, T.; BOVARD, F.; RENNICK, R. Technical Note: Corrosion Potential for Aluminum Alloys Measured by ASTM G 69. **Corrosion**, v. 49, n. 8, p. 683–685, 1993.

[160] HAGYARD, T.; EARL, W. B. Potential of Aluminum in Aqueous Chloride Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 114, n. 7, p. 694, 2007.

[161] LOBNIG, R. E. Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Acid Ammonium Sulfate Particles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 946, 2006.

[162] DONATUS, U. et al. Corrosion and anodizing behaviour of friction stir weldment of AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, 2018.

[163] MA, Y. et al. Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum e lithium alloy : The role of intermetallic particles. v. 161, p. 201–210, 2015.

[164] GAO, H. et al. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 1603–1609, 2010.

[165] ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1283–1291, 2008.

[166] ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3368–3383, 2005.

[167] AMIN, M. A. et al. Pitting corrosion of Al and Al-Cu alloys by ClO₄⁻ ions in neutral sulphate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 18, p. 5644–5652,

2008.

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

[169] DE, P. S.; MISHRA, R. S. Friction stir welding of precipitation strengthened aluminium alloys: scope and challenges. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 16, n. 4, p. 343–347, 2011.

[170] ZHANG, X. et al. Laser welding introduced segregation and its influence on the corrosion behaviour of Al-Cu-Li alloy. **Corrosion Science**, v. 135, n. February, p. 177–191, 2018.

[171] CHEN, D. L.; CHATURVEDI, M. C. Effects of welding and weld heat-affected zone simulation on the microstructure and mechanical behavior of a 2195 aluminum-lithium alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 32, n. 11, p. 2729–2741, 2001.

[172] PROTON, V. et al. 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, Aug. 2013.

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

[174] P. CAMPESTRINIA et al. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 365–381, 2004.

[175] LUO, C. et al. Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium e copper e lithium alloy in sodium chloride solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 61–70, 2016.