UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

JÉFERSON APARECIDO MORETO

***Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al – Li de
Alta Resistência para Aplicação Aeronáutica***

São Carlos

2012

JÉFERSON APARECIDO MORETO

***Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al – Li de
Alta Resistência para Aplicação Aeronáutica***

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M845e Moreto, Jéferson Aparecido
Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al-Li de alta resistência para aplicação aeronáutica . / Jéferson Aparecido Moreto; orientador Waldek Wladimir Bose Filho. São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Ligas de alumínio. 2. Corrosão. 3. Corrosão-fadiga. 4. Ambiente salino. 5. Indústria aeronáutica. I. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais Gelço e
Juscinéia, minha avó Rita e as minhas
irmãs Thaís e Laís, pelo apoio
incondicional e por acreditarem tanto
quanto eu na realização dos meus sonhos*

Agradecimentos

Esse é um dos itens que tenho mais prazer em redigir, no entanto, talvez seja a seção mais difícil de ser escrita nesta tese. Afirmando isso baseado na necessidade, comum a maioria das pessoas, de recebermos um agradecimento. E, diante disso, ao redigir estas linhas estamos diante de possibilidades de cometer o erro, quase irreparável, de esquecer alguém que contribuiu para a execução do trabalho. Dessa maneira, gostaria de me desculpar de antemão com aquelas pessoas que contribuíram, mas que por minha negligência não tiveram seus nomes aqui registrados.

Agradeço a **Deus** pela companhia durante toda minha caminhada. Pela força nos momentos difíceis e pelas graças concedidas.

Agradeço com letras maiúsculas as pessoas que me deram o direito a vida e me ensinaram vivê-la com dignidade. Pai e mãe, muito obrigado por muitas vezes renunciarem aos seus sonhos para que os meus pudessem ser realizados.

Agradeço a minha avó, Rita Moreto, pelas orações, pelo exemplo de caráter e luta.

Às minhas irmãs Thaís e Laís, pelo amor incondicional e por estarem sempre ao meu lado;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho, pela oportunidade de trabalho e pela convivência durante estes anos na Universidade de São Paulo. Um período suficiente para desenvolver uma relação de amizade e cooperação para o desenvolvimento dos trabalhos no Núcleo de Ensaios de Mecânica da Fratura – NEMAF.

Ao meu orientador em Portugal, Prof. Dr. Luis Augusto Marques da Rocha, pela oportunidade de trabalho no Centro de Tecnologia de Materiais – CT2M e pelas valiosas discussões na área de corrosão dos materiais.

Ao Prof. Dr. Dirceu Spinelli pelas valiosas discussões em fadiga.

Ao Prof. Dr. Cassius O. F. T. Ruchert, pelas preciosas discussões e ajuda incondicional.

À Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino, pela ajuda nas discussões de resultados nos ensaios de fadiga e fadiga-corrosão.

Aos professores, Dr. João Salvador do Instituto Superior Técnico de Lisboa e Dra. Cláudia Marino da Universidade Federal do Paraná pela cooperação nas discussões de resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Às secretárias Priscila Granato, Ana Fabricio e Sirlene Valin por estarem sempre prontas a ajudar.

Aos meus amigos do Brasil: Flávio Tihara, Elise Sommer, Rodrigo Eller, Regina Estevam, Talita Lacerda, Marco Aurélio Zanato, Tatiana Massaro, Luciana Jatobá, Vivian Vasquez Thyssen, Danielli Cavaretti, Paulo Gregori e Emmanuel Moralez da Silva por estarem sempre ao meu lado nos momentos felizes e de dor. Sei que são meus amigos de verdade, pois, sempre suportaram minha felicidade.

A todos os meus amigos de Portugal, em especial: Sophia Piacenza, Maria João Runa, Helena Cruz, Ana Lúcia Ribeiro e Fernando Oliveira pela convivência durante este um ano. Muito obrigado a vocês pelos almoços, jantares, cafés, conversas, viagens, enfim... Pode ser que um dia nos afastemos, mas, se formos amigos de verdade, a amizade nos reaproximará.

Aos meus amigos do CT2M por toda a amizade, compreensão e cafés durante minha estadia em Portugal.

Aos amigos do Núcleo de Materiais e Mecânica da Fratura da Universidade de São Paulo, pelo ambiente de trabalho e por estarem sempre prontos a ajudar.

Aos amigos do Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística: Luciana Sgarbi, Marcos Dorigão, Artur Malafaia, Filipe Cosenza, Omar Maluf, Maurício Angeloni, Rosamel Riofano, Otávio Gamboni, Sandra Vales, Adriana, Frederico Fernandes, Lucíola de Sousa, Douglas Bom, Ricardo Gomes Pereira, Luís Henrique e Tung pelo companheirismo, sempre presentes, tanto nos bons momentos quanto naqueles mais difíceis.

Ao Walter Antônio Desiderá Neto pelo companheirismo e amizade.

Aos meus amigos ERASMUS (Itália, Espanha, Polônia, Turquia, França, Brasil, Alemanha e Irã) que me proporcionaram momentos divertidíssimos em Portugal. Tenham certeza que aprendi muito com vocês.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro, disponibilizado através de uma bolsa de doutorado PDEE no exterior;

À EMBRAER, pela bolsa de doutorado durante minha vigência no Brasil;

Ao Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais e, em especial, ao Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Universidade de São Paulo pela oportunidade de trabalhar como pós-graduando.

A todos que leram esta tese, pelos comentários, sugestões e pela correção dos erros na nossa língua portuguesa.

"Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the entire world, and all there ever will be to know and understand."

Albert Einstein

Resumo

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

A indústria aeronáutica está constantemente à procura de materiais que ofereçam benefícios em termos de redução de peso, desempenho e custo. Corrosão e fadiga em ligas de alumínio são questões importantes na avaliação da vida útil em estruturas de aeronaves e na gestão de frotas. O objetivo deste trabalho foi avaliar os processos de corrosão e corrosão-fadiga nas ligas 2198-T851 e 7081-T73511, que são promissoras substitutas das ligas 2524-T3 e 7050-T7451 normalmente utilizada pela indústria aeronáutica. As técnicas de potencial de circuito aberto (PCA), polarização potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica em eletrodo cilíndrico rotatório, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), eletrodo vibratório de alta resolução (SVET) e mapeamento de potencial (SKP) foram utilizadas para esclarecer e quantificar os mecanismos de corrosão destas ligas de alumínio. Os ensaios de fadiga e corrosão-fadiga foram realizados com uma razão de carga (R) de 0,1 e frequência de 15 Hz em ar e 0,1 Hz em meio de névoa salina. As amostras, antes e após os testes de corrosão e corrosão-fadiga foram analisadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As características localizadas das quatro ligas estão essencialmente relacionadas com a existência de compostos intermetálicos que, devido à sua natureza diferente, podem ser catódicos ou anódicos em relação à matriz de alumínio. Os resultados de corrosão-fadiga mostraram uma ligeira redução no limite de fadiga para as ligas da série 2XXX e 7XXX. Essa redução pode ser atribuída à formação de cavidades de corrosão (pites). Considerando o estágio de propagação de trinca, o ambiente salino aumentou a taxa de crescimento de trinca para um mesmo intervalo de fator de intensidade de tensão.

Palavras-chave: Ligas de alumínio. Corrosão. Corrosão-fadiga. Ambiente salino. Indústria aeronáutica.

Abstract

MORETO, J. A (2012). **Study behaviour of corrosion and corrosion fatigue in high strength Al and Al – Li alloys for aeronautic application**. São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

The aircraft industry is constantly looking for improved materials which offer benefits in terms of performance, weight and cost savings. Corrosion and fatigue of aluminium alloys are major issues in the service life assessment of aircraft structures and in the management of aging air fleets. The aim of this study was to evaluate the corrosion and corrosion – fatigue processes of 2198-T851 and 7081-T73511 aluminium alloys, which are promising substitutes for the base line 2524-T3 and 7050-T7451 aluminium alloys normally used in aircraft fabrication. Open circuit potential monitoring (OCP), potentiodynamic polarization, potentiodynamic polarization in rotating cylindrical electrode, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Scanning vibrating electrode technique (SVET) and Scanning Kelvin Probe (SKP) techniques have been used to clarify and quantify the corrosion mechanisms of these Al alloys. Fatigue and corrosion fatigue tests were carried out an applied stress ratio (R) of 0.1, 15 Hz frequency for air and 0.1 Hz frequency for salt spray using a sinusoidal wave form in all cases. The specimens, before and after corrosion and corrosion-fatigue testing were analyzed using scanning electron microscope (SEM). The localised features of all the four alloys are essentially related to the existence of intermetallics that, due to their different nature, may be cathodic or anodic sites in relation to the Al matrix. SEM and EDS analysis allowed to identify the intermetallics that are more active in determining the corrosion behavior of the specimens. The fatigue corrosion results show a slightly reduction in the fatigue life limit by chloride environment for the 2XXX and 7XXX aluminium alloys in each aged condition might be partially attributed to the formation of corrosion pits. Considering the crack propagation stage, the saline environment increased the fatigue crack growth rate for the same range of stress intensity factor.

Keywords: Aluminium alloys. Corrosion. Corrosion-fatigue. Saline environment. Aircraft industry.

Lista de abreviações e símbolos

CE - Contra – eletrodo
DRX - Difração de raios-X
EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
ET - Eletrodo de trabalho
ER - Eletrodo de referência
 E_{corr} - Potencial de corrosão
EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
GP's - Zonas de Guinier-Preston
ICP - Espectroscopia de emissão atômica de plasma
IMs - Intermetálicos
LRT - Limite de Resistência a Tração
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MFEL - Mecânica da Fratura Elástica Linear
OCP - Potencial de circuito aberto
PFZ - Zonas livres de precipitados
SHE - Eletrodo padrão de hidrogênio
SKP - Scanning Kelvin Probe
SVET - Scanning Vibrating Electrode Technique
K - Fator cíclico de intensidade de tensão limiar
 σ_{yy} - Tensão normal ao plano da trinca
Y - Fator geométrico
a - Tamanho de trinca
da/dN - taxa de propagação de trinca por fadiga
 ΔK_0 – Fator cíclico de intensidade de tensão threshold
N - Número de ciclos
R - Razão de carga
 $P_{\min}$ - Carga mínima
 $P_{\max}$ - Carga máxima
 f - Frequência
 ω - Frequência angular
 σ - Tensão aplicada

E_{pite} - Potencial de pite
 j_{corr} - Densidade de corrosão
 i_{corr} - Corrente de corrosão
 i_c - Corrente catódica
 i_a - Corrente anódica
 i_l - Densidade de corrente limite
 v - Velocidade cinemática
 $|Z|$ - Módulo da impedância
 θ - Angulo de fase
 R_{tc} - Resistência à transferência de carga
 K_{sh} - Constante cinética
 $\bar{C}_O$ - Concentração oxidada
 $\bar{C}_R$ - Concentração reduzida
 C_{dl} - Capacidade da dupla camada elétrica
 R_Ω - Resistência da solução
 R'_e - Resistência adicional da solução
 C_{ox} - Capacidade da camada de óxido
 R_{ox} - Resistência da camada de óxido
 D_B - Coeficiente de difusão
 $c_{B,b}$ - Concentração do bulk
 F - Constante de Faraday
 L - Direção longitudinal
 T - Direção transversal
 ST - Direção de topo
 $\sigma_{0,2}$ - Limite de escoamento
 E - Alongamento final
 RA - Redução de área
 $C(T)$ - Corpo de prova padronizado
 $M(T)$ - Corpo de prova laboratorial
 ΔE_{SKP} - Diferença de potencial entre as regiões anódicas e catódicas
 a_r - Tamanho de referência da trinca
 W - Largura do corpo de prova

V - Diferença de potencial medida

V_r - Diferença de potencial medida quando tamanho de trinca é a_r

Y_0 - Distância do ponto de onde o potencial está sendo medido e ao plano da trinca.

Lista de tabelas

Capítulo III

Materiais e métodos

Tabela 1. Composição química nominal (% em peso) das ligas da série 7XXX	80
Tabela 2. Composição química nominal (% em peso) das ligas da série 2XXX	81
Tabela 3. Composição química do reativo de Keller	82

Capítulo IV

Parte I – Análise Microestrutural e eletroquímica

Tabela 1. Dados relativos aos potenciais de corrosão das ligas AA2198-T851 e AA2524-T3	116
Tabela 2. Dados relativos aos potenciais de corrosão das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451	116
Tabela 3. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA2198-T851.....	125
Tabela 4. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA2524-T3.....	125
Tabela 5. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA7081-T73511.....	125
Tabela 6. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA7050-T7451.....	126
Tabela 7. Potencial de circuito aberto para as ligas de Al em solução de 0,6 M NaCl	136
Tabela 8. Faixa de potencial obtido através de ensaios de SKP (diferença entre as regiões mais anódicas e mais catódicas)	139
Tabela 9. Resultados de Espectroscopia de plasma para ligas AA2198-T851 e AA7050-T7451	145

Capítulo IV

Parte II – Ensaios Mecânicos

Tabela 1. Resultados dos ensaios de tração monotônicos para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7050-T7451 e AA7081-T735 149

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos dos ensaios de propagação de trinca por fadiga em ar e meio de névoa salina para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451 158

Lista de figuras

Capítulo I

Introdução

Figura 1. Diagrama ilustrando o processo de corrosão em ligas de Al.....	26
Figura 2. Diagrama ilustrando o processo de corrosão por pites em ligas de Al	27
Figura 3. Formas de corrosão: (a) transgranular e (b) intergranular.....	28
Figura 4. Tipos de interfaces entre duas fases	32
Figura 5. Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de operações para o tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas que são produzidas	33
Figura 6. (a) sequência de precipitação para a liga Al-Cu e (b) representação esquemática do efeito da temperatura de endurecimento/envelhecimento na dureza	35
Figura 7. Estágios de iniciação e propagação da vida em fadiga	40
Figura 8. Posições das tensões localizadas perto da raiz da trinca	40
Figura 9. Modos de carregamento para abertura de uma trinca	41
Figura 10. Exemplos de fatores de forma $f(a/w)$ para algumas geometrias de corpo de prova mais utilizadas	43
Figura 11. Curva do tamanho da trinca, a em função do número de ciclos, N para a liga de alumínio Al AA7050-T7451	44
Figura 12. Curva representativa de um ensaio de crescimento de trinca por fadiga	45
Figura 13. Influência da razão R no limite de fadiga (b) influência da razão R no fator de intensidade de tensão limite e (c) influência da razão R na taxa de crescimento da trinca	48
Figura 14. (a) curva de propagação de trinca mostrando o efeito da frequência para o aço HT55 em meio de NaCl (1%), $R = 0,1$ e (b) curva de propagação de trinca mostrando o efeito da forma de onda para o aço 12Ni-5Cr-3Mo em meio de NaCl (3%), $f = 0,1$ Hz e (c) curva $S - N$ mostrando o efeito da frequência em diferentes meios	50
Figura 15. (a) Efeito do meio na vida de nucleação e (b) efeito na cinética de propagação de trinca por fadiga para a liga de alumínio AA 7050, ΔK decrescente.....	52
Figura 16. Sequência dos processos envolvidos na propagação de trinca por fadiga em ligas expostas a meios agressivos	53
Figura 17. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA2198-T851 nas condições ar e pré-condicionados	56
Figura 18. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA2524-T3 nas condições ar e pré-condicionados	56

Figura 19. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA7081-T73511 nas condições ar e pré-condicionados	57
Figura 20. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA7050-T7451 nas condições ar e pré-condicionados	57

Capítulo II

Técnicas eletroquímicas

Figura 1. (a)Arranjo esquemático para levantamento das curvas de polarização e (b) detalhes da célula eletroquímica mostrando o eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE)	60
Figura 2. Exemplo de diagrama de Tafel indicando as principais informações que podem ser obtidas..	61
Figura 3. Representação da onda senoidal de potencial aplicada e da resposta de corrente....	63
Figura 4. Representação vetorial da impedância	64
Figura 5. Espectro de Impedância para um resistor ideal.....	65
Figura 6. Espectro de Impedância para um capacitor ideal.....	65
Figura 7. Espectro de Impedância para um capacitor e um resistor ligados em série	66
Figura 8. Espectro de Impedância para um resistor e capacitor ligados em paralelo	67
Figura 9. Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor e capacitor em paralelo	68
Figura 10. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	68
Figura 11. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.....	69
Figura 12. Curva de polarização para o Al 7075-T6 em solução de NaCl (0,5 M).....	73
Figura 13. Espectro de Impedância e registro corrente – tempo para a liga de Al 7075-T6 em NaCl (0,5M) arejamento natural.....	73
Figura 14. Modelo de interface e circuito equivalente para um metal completamente coberto por um filme passivo	74
Figura 15. Modelo de interface e circuito equivalente para a corrosão por pites do alumínio	75
Figura 16. Circuito equivalente simplificado para corrosão por pites do alumínio.....	76
Figura 17. Princípio de operação da Sonda Kelvin Probe.....	77
Figura 18. Mapa de potencial SKP obtido para a amostra AA7050-T7451	77
Figura 19. Mapa de SVET obtido para a amostra AA2198-T851 após 24 h de imersão em solução de 0,05 M NaCl.....	78

Capítulo III

Materiais e métodos

Figura 1. Sentidos de análise do material conforme corte	82
Figura 2. (a) Forma dos eletrodos rotatórios utilizado nos ensaios de polarização potenciodinâmica e (b) arranjo experimental mostrando a célula eletroquímica e os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo.....	84
Figura 3. Descrição do sistema utilizado para os ensaios de SVET	86
Figura 4. Forma dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração em (a) sheet type e (b) cilíndrico.....	87
Figura 5. Geometria e dimensões dos corpos de prova que serão utilizados no presente trabalho (a) tipo C(T) e (b) tipo M(T).....	89
Figura 6 (a). Dispositivo do corpo de prova M (T) para ensaio de névoa salina em amplitude constante.....	90
Figura 6 (b). Dispositivo do corpo de prova C (T) para ensaio de névoa salina em amplitude constante.....	91
Figura 7. (a) Montagem do corpo de prova para ensaio de névoa salina na MTS	92
Figura 8. Diagrama esquemático da técnica da queda do potencial elétrico de corrente contínua (DC)	92
Figura 9. Par de garras confeccionadas para uso em corpos de prova do tipo M(T) e utilizada nos de propagação de trinca por fadiga em meio de névoa salina	94
Figura 10. Corpo de prova laboratorial M(T) instrumentado para obtenção da curva da/dN vs. ΔK em meio de névoa salina	95
Figura 11. . Gráfico de $2a/W$ vs. V/V_r que mostra a equação que correlaciona o tamanho de trinca com a tensão padronizada (tensão nominal/tensão de referência).	95
Figura 12. Típica curva de decréscimo do fator de intensidade de tensão.....	96
Figura 13. Curva de propagação de trinca por fadiga após ciclos de sobrecarga versus sobrecarga relativa para duas ligas de Al em vários níveis de tensão	97
Figura 14. Geometria do corpo de prova M(T) e os locais onde os fios foram conectados	99
Figura 15. Interface do programa onde os dados de entrada são inseridos.....	100
Figura 16. Interface do programa onde os dados de saída são mostrados	101

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Parte I - Análise Microestrutural e Eletroquímica

Figura 1. Visão tridimensional da microestrutura da liga AA2198-T851	103
Figura 2. Micrografia da liga AA2198-T851 na direção longitudinal.....	104
Figura 3. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes dispersos na microestrutura da liga AA2198- T8511	105
Figura 4. Visão tridimensional da microestrutura da liga AA2524-T3	106
Figura 5. Micrografia da liga AA2524-T3 mostrando os precipitados incoerentes e semi-coerentes.....	106
Figura 6. (a) detalhes das partículas incoerentes do tipo 1 (ricas em Al, Cu, Mn e Fe) e (b) detalhes das partículas incoerentes do tipo 2 (ricas em Al, Cu e Mg)	107
Figura 7. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes T1 dispersos na microestrutura da liga AA2524-T3.....	108
Figura 8. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes T2 dispersos na microestrutura da liga AA2524-T3.....	108
Figura 9. Espectro de raios-X das ligas (a) AA2198-T851 e (b) AA2524-T3.....	109
Figura 10. Visão tridimensional da microestrutura da liga (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451	111
Figura 11. Micrografia da liga AA7081-T73511 na direção longitudinal	111
Figura 12. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes dispersos na microestrutura da liga 7081-T73511	112
Figura 13. (a)Micrografia da liga AA7050-T7451 na direção longitudinal (b) e (c) e detalhe de uma partícula incoerente e uma inclusão.....	113
Figura 14. Espectro de raios-X das ligas (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451	114
Figura 15. Medida de potencial de circuito aberto para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3, período de 600 s	115
Figura 16. Medida de potencial de circuito aberto para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451, período de 600 s.....	116
Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica das ligas (a) AA2198-T851 e (b) AA2524-T3.....	117
Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica das ligas (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451	118

Figura 19. (a) Curva de polarização potenciodinâmica das ligas AA2198-T851 e AA2524-T3; (b) Curva de polarização potenciodinâmica das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451.....	120
Figura 20. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga AA2198-T851 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão t = 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h	122
Figura 21. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga AA2524-T3 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão t = 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h	122
Figura 22. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga 7081-T73511 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão t = 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h	123
Figura 23. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga 7050-T7451 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão t = 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h	123
Figura 24. (a) circuito equivalente simplificado para corrosão por pites do alumínio e (b) circuito equivalente usado para o fitting.	124
Figura 25. Micrografias obtidas após os ensaios de EIE. (a) e (c) AA2198-T851, (b) e (d) AA2524-T3.....	129
Figura 26. Micrografias obtidas após os ensaios de EIE. (a) e (b) liga AA7081-T73511, (c) e (d) liga AA7050-T7451.....	131
Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmica em eletrodo rotatório das ligas: (a) AA7081-T73511, (b) AA7050-T7451, reunindo as diferentes velocidades de rotação	132
Figura 28. Gráfico de Kouteki – Levich mostrando a densidade de corrente teórica <i>versus</i> a frequência angular (a)AA7081-T73511 e (b)AA7050-T7451	135
Figura 29. Mapas de potencial obtidos via SKP (a)AA2198-T851, (b)AA2524-T3, (c) AA7050-T7451 e (d) AA7081-T73511	138
Figura 30. Mapas de SVET para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 em solução de 0,05 M NaCl, bem como as respectivas imagens da superfície obtidas via microscopia ótica.....	140
Figura 31. Mapas de SVET para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 em solução de 0,05 M NaCl, bem como as respectivas imagens da superfície obtidas via microscopia ótica.....	141
Figura 32. Mapas de EDS e micrografia da liga AA7050-T7451 após as medidas de SVET.....	144
Figura 33. Metalografias referente aos ensaios de imersão (a) AA2198-T851 e (b) AA7050-T7451	146

Figura 34. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA2198-T851. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X.....	147
Figura 35. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA2524-T3. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X.....	147
Figura 36. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA7081-T73511. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X	148
Figura 37. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA7050-T7451. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X	148

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Parte II - Ensaios Mecânicos

Figura 1. Curva da/dN vs ΔK para obtenção do Threshold das ligas (a) AA2198-T851, (b) AA2524-T3, (c) AA7081-T73511 e (d) AA7050-T7451	152
Figura 2. Curva de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs ΔK) para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 (a) comparação dos resultados em ar e névoa salina para ambas as ligas (b) comparação de resultados para a liga AA2198-T851 e (c) comparação de resultados para a liga AA2524-T3.....	154
Figura 3. Curva de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs ΔK) para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 (a) comparação dos resultados em ar e névoa salina para ambas as ligas (b) comparação de resultados para a liga AA7081-T73511 e (c) comparação de resultados para a liga AA7050-T7451	154
Figura 4. Desenho esquemático do mecanismo induzido pelo efeito dos produtos de corrosão... ..	156
Figura 5. Desenho esquemático do mecanismo de tensão – dissolução	157
Figura 6. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA2198-T851 (a) início e (b) final.....	160

Figura 7. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA2524-T3 (a) início e (b) final.....	161
Figura 8. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA7081-T73511(a) início e (b) final.....	162
Figura 9. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA7050-T7451 (a) início e (b) final.....	163

Sumário

Justificativa.....	23
Objetivo geral	24
Capítulo I - Introdução	25
1 Alumínio.....	25
1.2 Ligas de Al.....	29
1.2.1 Precipitados coerentes, semi-coerentes e incoerentes	31
1.2.2 Endurecimento por precipitação	32
1.2.3 Ligas de Al da série 2XXX.....	34
1.2.4 Ligas de Al da série 7XXX.....	36
2 Fadiga em componentes mecânicos	39
2.1 Aplicação da Mecânica da fratura em fadiga.....	40
2.1.1 Vida em fadiga	40
2.1.2 Fator de intensidade de tensão	42
3 Curvas de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs. ΔK).....	43
4 Fatores que influenciam a vida em fadiga	47
5 Fadiga associada à corrosão	51
Capítulo II - Técnicas eletroquímicas	59
1 Potencial de Circuito aberto - OCP.....	59
2 Polarização potenciodinâmica	59
3 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE.....	62
3.1 Espectro de impedância	64
3.1.1 Resistor	64
3.1.2 Capacitor	65
3.1.3 Capacitor e resistor em série	66
3.1.4 Capacitor e resistor em paralelo	66
3.1.5 Resistor em série com uma associação de um resistor com capacitor em paralelo	67
4 Diagramas de Nyquist e Bode	68
5 Validação dos ensaios	69
5.1 Análise dos resultados	70
5.1.1 Circuito básico para as reações de corrosão	71
5.1.2 Linearidade, causalidade e estabilidade.....	72
5.1.3 Circuitos equivalentes típicos do Al.....	74

5.2 Técnica de mapeamento de potencial - Sonda Kelvin	76
5.3 Eletrodo vibratório de alta resolução - SVET.....	77
Capítulo III - Materiais e métodos.....	79
1 Materiais	79
2 Microscopia Ótica.....	82
3 Ensaio de corrosão.....	83
4 Ensaio Mecânicos.....	87
4.1 Ensaio de tração.....	87
4.2 Ensaio de fadiga e corrosão-fadiga.....	88
4.2.1 Preparação dos corpos de prova.....	93
4.3 Ensaio para determinação de ΔK_0	96
4.4 Tratamentos de dados ensaios realizados em névoa salina	97
4.4.1 Método incremental polinomial	99
Capítulo IV - Resultados e discussões - Parte I.....	103
1 Análise microestrutural.....	103
2 Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.....	115
3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	121
4 Polarização em eletrodo rotatório	131
5 SVET e SKP	136
6 Espectroscopia de plasma.....	145
7 Salt spray	146
Capítulo IV - Resultados e discussões - Parte II	149
1 Ensaio de tração.....	149
2 Propagação de trinca por fadiga em ar e névoa salina	150
3 Considerações Finais.....	164
4 Sugestões para trabalhos futuros.....	167
5 Referências	169
Apêndice.....	177

Justificativa

A competição entre diferentes tipos de materiais é um processo contínuo que ocorre desde os primórdios da civilização, à medida que, em função de suas necessidades, o homem iniciou a transformação de materiais em utensílios e ferramentas. Em um sistema de produto/consumo, muitos fatores e aspectos são constantemente alterados. Isto provoca a contínua busca pela reposição de materiais, tendo como objetivo o menor custo de produção, bem como o aumento da eficiência do produto final.

A corrosão custa anualmente à indústria aeronáutica milhões de reais em reparações e manutenção dos aviões (PEELER, 2002), sendo que grande parte destes custos são devidos à ausência de informações sobre a extensão ou gravidade da mesma. A corrosão na estrutura das aeronaves é resultante da combinação de certos fatores como a seleção de ligas e têmperas susceptíveis à corrosão, utilização de um sistema de proteção inadequado ou deteriorado, e exposição a vários ambientes agressivos (PIRES, 2002).

As aeronaves modernas são construídas com ligas metálicas leves as quais são altamente reativas aos contaminantes atmosféricos. A atmosfera salina das regiões costeiras e os contaminantes industriais das áreas urbanas atacam as ligas metálicas (MIL-S-81733..., 1998).

Os efeitos do meio ambiente nos componentes estruturais e não estruturais de uma aeronave, sempre foram uma preocupação para seus fabricantes. Fabricada com diversos materiais metálicos e não metálicos, estabelecendo-se uma complexa equação de forma a atender requisitos de peso, elasticidade, resistência à fadiga, resistência à corrosão, etc., a aeronave constitui um grande desafio às leis naturais, para que seu objetivo seja cumprido: transportar o homem com segurança (CHAGAS, 2002).

A indústria aeronáutica com a finalidade de aumentar a segurança e o desempenho, bem como a redução de custos, tem constantemente buscado o desenvolvimento de novas ligas para uso em seus projetos. Para a aplicação destas classes de ligas em aeronaves comerciais, torna-se de grande importância o estudo detalhado de suas propriedades mecânicas sob diferentes condições de carregamentos e meio ambiente, visando aplicações mais adequadas aos requisitos do projeto, aumentando o desempenho das aeronaves em termos de custo, emissão de poluentes, etc.

Dessa maneira, a justificativa desta tese de doutoramento é estudar a resistência a propagação de trinca por fadiga e o processo de corrosão de ligas de Al e Al-Li de grau aeronáutico buscando uma otimização das aeronaves e a substituição de ligas de Al

tradicionais por outras que apresentem uma melhoria das propriedades mecânicas e corrosivas.

Objetivo geral

Estudar o comportamento em corrosão e corrosão-fadiga de novas ligas de Al da série 7XXX e 2XXX que possam ser candidatas para a substituição das atuais utilizadas pela indústria aeronáutica, em meio de névoa salina (0,6 M NaCl). Assim, será estudada a influência de fatores intrínsecos do material, como composição química, microestrutura e micromecanismos de corrosão.

Capítulo I – Introdução Teórica

*“Faça as coisas o mais simples que puder,
porém não se restrinja às mais
simples” Albert Einstein*

1 Alumínio

O alumínio (Al) é o metal não ferroso mais consumido em todo o mundo. Já era conhecido no tempo dos antecedentes romanos e utilizado para fins médicos e, mesmo com o crescimento das oportunidades no mercado para outros materiais, o Al continua a competir com vários materiais, pois oferece baixo custo e outras vantagens competitivas (TOTTEN; MACKENZIE, 2003).

Entre as propriedades que fazem o Al um metal atrativo para aplicações estruturais destaca-se a baixa densidade. O Al poderia ser *“ideal”* se conseguíssemos aliar a baixa densidade a uma alta resistência mecânica, o que não se verifica, pelo menos, no Al puro. A solução encontrada para melhorar a resistência mecânica prende-se com a elaboração de ligas, que não aumentando a sua densidade, aumentarão consideravelmente as suas propriedades mecânicas. Além da baixa densidade, o Al e as suas ligas apresentam outras vantagens como uma boa resistência à corrosão na maioria dos meios naturais (devido a estabilidade de filme de óxido que se forma na superfície), ausência de toxidade (podendo mesmo ser usado em recipientes e embalagens para produtos alimentares), boa condução elétrica e reciclabilidade.

Devido à apresentação de uma combinação única de propriedades, a variedade de aplicação das ligas de Al aumenta cada vez mais, com destaque nas aplicações nas áreas de transportes, construção, embalagem, transporte de energia e bens de consumo.

Os *designers* das aeronaves exigem materiais que lhes permitam concepção de estruturas leves, de baixo custo, que apresentem alta durabilidade e tolerância a danos ambientais e em fadiga assim como resistência a altas temperaturas. As ligas de Al de alta resistência mecânica foram descobertas acidentalmente em 1906 por *Alfred Wilm* em Berlim.

O seu trabalho levou ao desenvolvimento de uma liga conhecida como *“Duralumin”* que rapidamente foi adotada pela Alemanha para estruturas de aviões Junkers F13 pela primeira vez em 1919.

Até o momento, as ligas de Al têm sido os principais materiais usados na construção de aeronaves que, por sua vez, fornecem um grande estímulo para o desenvolvimento destas ligas.

O Al é um metal quimicamente muito ativo, mas rapidamente desenvolve um filme natural isolante de alumina (Al_2O_3) sobre a superfície quando exposto ao oxigênio. Consequentemente, este filme é capaz de proteger o metal contra corrosão em ambientes neutros porque a camada de óxido não permite que os elétrons produzidos por reações de oxidação atinjam a interface entre o óxido e o meio, evitando que reações catódicas ocorram (HOLLINGSWORTH; HUNSICKER, 1987). Essa camada óxida, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade do processo de corrosão prosseguir (MORETO, 2008).

A **Figura 1** apresenta uma representação esquemática de como estas reações ocorrem. Próximo às partículas intermetálicas, reações catódicas ocorrem, resultando num aumento do pH da solução ao redor. Os ânions hidroxila (OH^-) que se formam dissolvem o filme de óxido, expondo o metal e permitindo que o processo de oxidação prossiga.

Figura 1. Diagrama ilustrando o processo de corrosão em ligas de Al
Fonte - Milan et al. (2004)

De um modo simplificado, a corrosão do Al em meio aquoso se processa de acordo com a seguinte reação:

Esta reação é balanceada por reduções de íons presentes em solução, que capturam os elétrons liberados na oxidação do Al. Em meios aquosos comuns, com pH próximo do neutro, como água do mar, é demonstrado que apenas duas reações podem ocorrer:

- Redução dos cátions H^+ :

Estes prótons resultam da reação de dissociação de moléculas de água:

- Redução do oxigênio dissolvido na água:

Em meio alcalino ou básico:

Em meio ácido:

Desta forma, a reação global de oxidação do Al é a soma de duas reações eletroquímicas, uma de redução e a outra de oxidação.

Ou

A reação é acompanhada por uma mudança no número de oxidação do Al, que passa de seu estado natural metálico (0) para o número de oxidação (+3) e por uma troca de elétrons, que são liberados pelo metal e recolhidos pelo hidrogênio.

O resultado da oxidação é a alumina, que é insolúvel em água e precipita como um gel branco. É encontrada no fundo dos pites de corrosão na forma de escamas gelatinosas brancas (DAVIS, 1999). A **Figura 2** ilustra o processo de corrosão por pites em ligas de Al.

Figura 2. Diagrama ilustrando o processo de corrosão por pites em ligas de Al

Fonte – Davis (1999)

Em nível de grão, a corrosão pode tomar dois caminhos de acordo com a **Figura 3**.

Figura 3. Formas de corrosão: (a) transgranular e (b) intergranular
Fonte – Davis (1999)

- Ela cresce por toda a extensão do grão, indistintamente afetando todos os constituintes metalúrgicos. Isto é chamado de corrosão transgranular ou transcristalina, já que ela se propaga dentro dos grãos;
- Segue caminhos preferenciais, principalmente o contorno de grão. Diferentemente da corrosão transgranular, este tipo intergranular de corrosão consome uma massa muito menor de Al, e dessa forma essa medida se torna obsoleta. Não é observada a olho nu, porém, um aumento de 50x em microscópio ótico já é suficiente para se enxergar. Quando a corrosão vai penetrando no bulk do metal, algumas propriedades mecânicas tendem a diminuir.

A propagação da corrosão intergranular se inicia nos pites. Não há relação entre a profundidade de penetração do pite com o seu diâmetro. Isso quer dizer que a corrosão intergranular pode iniciar-se por um pite superficial.

A corrosão intergranular é causada pela diferença de potencial eletroquímico entre o bulk do grão e o contorno de grão, região onde precipitados metálicos se formam. A temperatura ambiente, a solubilidade do Fe, Ni e Mg são tão baixos que o potencial destas fases é praticamente igual ao do Al puro. Porém, quanto se aumenta a temperatura ou se faz um enriquecimento desses elementos à temperatura ambiente, essa diferença é aumentada e depende da concentração desses elementos.

Os compostos intermetálicos (IMs) podem ser:

- Menos eletronegativo que a solução sólida (Al_3Fe e Al_2Cu): são catódicos em relação à solução sólida e em caso de corrosão intergranular, é a solução sólida quem corrói;
- Mais eletronegativo que a solução sólida (MgZn_2 , Al_3Mg_2 e Mg_2Si): são anódicos em relação à solução sólida e em caso de corrosão intergranular, são corroídos.

A corrosão intergranular se desenvolverá apenas se 3 condições se encontrarem simultaneamente:

1. Presença de um meio corrosivo;
2. Diferença de potencial da ordem de 100 mV entre os intermetálicos e a solução sólida;
3. Precipitação contínua de precipitados intermetálicos tal que seja possível a propagação da corrosão intergranular.

Para o fortalecimento da liga, o tamanho e a distribuição dos precipitados dependem da temperatura e das condições artificiais de envelhecimento. Para as ligas de Al, dois tipos de precipitados podem ocorrer, o anódico e o catódico (VARGEL et al., 2004).

1.2 Ligas de Al

A arte da metalurgia consiste em criar ligas (combinações) a partir de um metal base, através da adição de determinadas quantidades de outros elementos, de modo que sejam obtidas melhorias ou modificações em algumas propriedades do metal base.

No caso do Al, existem alguns elementos metálicos que – isoladamente ou em conjunto – modificam as propriedades específicas do Al. Esta é a base da classificação das “Séries” ou “Famílias” das ligas de Al.

A adição de outros elementos - seja para estabilizar metalurgicamente os elementos de liga que prevalecem na família, sejam para refinar as propriedades que se desejam atingir - é o que caracteriza a ampla variedade de ligas, com propriedades mecânicas diversas, cada uma específica para uma determinada gama de aplicações.

De acordo com (ASM SPECIALTY, 1993) as ligas de Al podem ser classificadas da seguinte maneira:

1XXX – Composta por alumínio puro, não ligado. Os materiais desta família caracterizam-se por possuírem as menores propriedades mecânicas, porém possuem maior condutividade térmica e elétrica, e também maior conformabilidade plástica. Essas ligas são utilizadas apenas por conformação mecânica a frio.

2XXX - Esta série de ligas tem como principal elemento de liga o Cu, e as principais características desta família são: maior resistência (na têmpera T6), reduzida taxa de propagação de trincas (na têmpera T4), resistência térmica e facilidade de usinagem.

3XXX - Contém como elemento básico de liga o Mn. A liga 3003 é a liga mais representativa desta série, pois a adição de Cu aumenta um pouco o limite de resistência, e juntamente com a adição de Fe possibilita a obtenção de uma estrutura granular mais fina.

4XXX - As ligas desta série se subdividem em duas categorias: baixo teor de Si (abaixo de 2% com ou sem Mn) e alto teor de Si (5 a 13% , com uma grande variedade de elementos adicionais de liga). As de baixo teor são utilizadas na confecção de utensílios domésticos e as de alto teor são utilizadas na fabricação de trocadores de calor.

5XXX - As ligas industriais desta série raramente contêm mais do que 5% de Mg, pois além deste limite a estabilidade destas ligas decresce, particularmente sob influência da temperatura. Possuem como propriedades mecânicas de destaque: excelente soldabilidade, alta resistência à corrosão, mesmo nas regiões soldada e boa conformabilidade a frio.

6XXX - Contém como elementos de liga Si e Mg. São caracterizadas pelas seguintes propriedades mecânicas: grande aptidão para trabalho a quente (extrusão, laminação, forjamento), boa resistência à corrosão atmosférica (nível de propriedades mecânicas que pode ser incrementado pela adição de Si), boa soldabilidade (arco e brazagem), boa conformabilidade a frio e boa aptidão para tratamento de superfícies.

7XXX - As ligas desta série são aquelas que possuem maiores resistência mecânicas, e são subdivididas em duas categorias: com ou sem adição de Cu.

As ligas com adição de cobre são as mais fortes de alumínio que podem ser produzidas, em termos de resistência mecânica, na têmpera T6. São largamente utilizadas na indústria aeroespacial, na fabricação de moldes para conformação de termoplásticos e em estruturas onde se necessita de leveza e alta resistência mecânica.

8XXX - A adição simultânea de Fe, Si e Li proporcionam grãos mais refinados e limites de resistência melhorados. Com a estrutura granular refinada e boa isotropia, estas ligas apresentam boa conformabilidade, especialmente em condições de grande dificuldade (produtos muito finos, com espessuras entre 50-200 μ).

O sistema de designações de tratamentos térmicos das ligas de Al é baseado na sequência de tratamentos básicos usados para produzir várias transformações microestruturais. Este sistema é representado por letras. A letra T, por exemplo, é usada a produtos os quais são termicamente tratados, com e sem encruamento, para produzir tratamentos térmicos posteriormente estáveis. A letra T é sempre seguida por um ou mais dígitos, o qual especifica a sequência de tratamentos básicos, como segue:

T1 – resfriamento através de um processo de conformação plástica a altas temperaturas e envelhecimento à temperatura ambiente, ou seja, envelhecida naturalmente.

T2 – resfriamento através de um processo de conformação plástica a altas temperaturas, trabalho à frio e natural envelhecimento.

T3 – solução tratada termicamente, trabalho a frio e natural envelhecimento.

T4 – solução tratada termicamente e naturalmente envelhecida.

T5 – resfriamento através de um processo de conformação plástica a altas temperaturas e envelhecimento artificial.

T6 – solução tratada termicamente e envelhecimento artificial.

T7 – solução tratada termicamente e estabilizada.

T8 – solução tratada termicamente, trabalhada a frio e envelhecida artificialmente.

T9 – solução tratada termicamente, artificialmente envelhecida e trabalhada a frio.

T10 – resfriamento através de um processo de conformação plástica à altas temperaturas, trabalho à frio e artificialmente envelhecido.

1.2.1 Precipitados coerentes, semi-coerentes e incoerentes

A energia livre de superfície associada à interface matriz/precipitado depende da natureza daquela. Na **Figura 4** são representados esquematicamente os vários tipos de interfaces possíveis.

A interface entre dois cristais diz-se coerentes quando o plano de átomos que constitui a interface tem um arranjo atômico comum a ambos os cristais. Quando o plano atômico que constituiu a interface tem regiões separadas por discordâncias, diz-se que a interface é semi-coerente e se não existe qualquer continuidade no arranjo atômico na interface entre a matriz e o precipitado diz-se que a interface é incoerente.

Figura 4. Tipos de interfaces entre duas fases

São exemplos de precipitados coerentes as zonas GP's dos sistemas AlZn, AlCu, AlZnMg. Os precipitados θ' das ligas AlCu, η' das ligas AlZnMg(Cu) e γ' das ligas AlAg são exemplos de precipitados semi-coerentes.

1.2.2 Endurecimento por precipitação

É sabido que a formação de precipitados finamente dispersos em uma matriz metálica pode levar a um efeito de endurecimento da liga. Um exemplo tradicional que é usado para explicar esse tipo de mecanismo de endurecimento é o da liga Al-4%Cu, também conhecida como duralumínio. O diagrama de transformação de fases deste sistema binário é parcialmente apresentado na **Figura 5**. Nesse diagrama, observa-se que o cobre apresenta uma solubilidade decrescente na fase α com o decréscimo da temperatura, formando uma segunda fase θ (Al_2Cu). O tratamento térmico para propiciar o endurecimento por precipitação consiste em três etapas, basicamente: solubilização, têmpera (resfriamento rápido) e envelhecimento. MILAN et al. (2004)

Figura 5. Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de operações para o tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas que são produzidas

Fonte – Milan et al. (2004)

Inicialmente, a liga é solubilizada em uma temperatura dentro do campo monofásico α , dissolvendo todo o cobre no alumínio. Em seguida, a liga é resfriada rapidamente formando uma solução sólida supersaturada. A liga é posteriormente reaquecida a uma temperatura entre 100 °C e 200 °C para a formação dos precipitados. A sequência de precipitação para a formação do Al_2Cu (θ), a partir da SSSS, é: $\text{SSSS} \rightarrow \text{GPI} \rightarrow \text{GPII} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (MILAN et al., 2004).

As zonas GP, ou de Guinier-Preston, consistem em grupos de átomos de cobre mais ou menos ordenados na matriz. Conforme representado na **Figura 6(a)** a dureza e resistência mecânica aumentam à medida que o grau de ordenação dos átomos de cobre aumenta, formando as fases metaestáveis θ'' e θ' , as quais ainda são coerentes com a matriz. Quando o precipitado de equilíbrio θ se forma, ocorre perda de coerência, diminuindo a distorção da rede e a dureza começa a cair. Tempos mais longos levam ao crescimento excessivo do precipitado ou superenvelhecimento, resultando em durezas ainda menores (MILAN et al., 2004).

Existe uma combinação ótima de tempo e temperatura de endurecimento que resultam em um pico de dureza. Temperaturas mais altas resultam em picos de dureza menores que ocorrem em tempos mais curtos, conforme observado na **Figura 6(b)**

Temperaturas mais baixas resultam em picos de dureza maiores, porém o tempo necessário para atingi-los torna o tratamento pouco prático e antieconômico. Existem ligas que são capazes de envelhecer mesmo à temperatura ambiente. É prática comum na indústria aeronáutica produzir rebites de ligas solubilizadas e que são mantidos sob refrigeração até o momento do uso. Na condição apenas solubilizada, o rebite possui resistência mecânica mais baixa e, portanto, o processo de rebitagem se torna mais fácil. Com o passar do tempo, a liga endurece naturalmente e ganha resistência (MILAN et al., 2004).

Figura 6. (a) Sequência de precipitação para a liga Al-Cu e (b) Representação esquemática do efeito da temperatura de endurecimento/envelhecimento na dureza

Fonte – Milan et al. (2004)

1.2.3 Ligas de Al da série 2XXX

As ligas de Al da série 2XXX são aquelas que possuem o Cu e o Mg como principais elementos de liga. Tais ligas requerem tratamento térmico de solubilização para melhorar suas propriedades; na condição solubilizada as propriedades mecânicas são similares às dos aços baixo-carbono, podendo excedê-las às vezes. Em alguns casos o tratamento térmico de precipitação é empregado para um melhoramento ainda maior das propriedades mecânicas. Este tratamento aumenta substancialmente o limite escoamento, com redução do alongamento, $E(\%)$; os efeitos sobre o limite de resistência à tração, LRT , não são tão grandes (AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM, 1990).

As ligas da série 2XXX não possuem tão boa resistência à corrosão quanto a maioria das outras ligas de Al e sob certas condições podem estar sujeitas a corrosão intergranular. Estas ligas são particularmente apropriadas para partes estruturais que necessitem uma alta

razão entre resistência e peso e são comumente utilizadas na fabricação da fuselagem de aeronaves, recobrimento das asas e em partes que necessitem de boa resistência a temperaturas inferiores a 150 °C. A soldabilidade destas ligas por meios convencionais de soldagem é bastante limitada, porém algumas ligas desta série 2XXX possuem uma boa usinabilidade (ASM, 1990).

A liga AA2198 é uma liga de terceira geração da família de ligas Al-Li-Cu (ASM SPECIALTY, 1993; DECREUS; DESCHAMPS; DONNADIEU, 2009). De acordo com o handbook (ASM SPECIALTY, 1993) a primeira liga de Al contendo Li foi introduzida na Alemanha na década de 1920 (Scleron, Al-Zn-Li-Cd). A liga AA2020 (Al-Cu-Li-Cd) foi introduzida na década de 1950 e a liga AA1420 (Al-Mg-Li) foi utilizada pela União Soviética na década de 1960. A força motriz para o desenvolvimento destas ligas é a redução de peso em aeronaves e em estruturas aeroespaciais pela substituição direta das ligas existentes por ligas de menor densidade, de maior resistência e maior tenacidade. Para cada percentual em peso de Li adicionado ao Al, resulta em uma diminuição correspondente a 3% na densidade final da liga. Simultaneamente à diminuição de densidade, a adição de Li promove o aumento da rigidez da liga, sendo que para cada percentual em peso de Li, há um aumento de 6% no módulo de elasticidade. A combinação destes dois efeitos torna estas ligas altamente atraentes para o uso na indústria aeroespacial. Os desenvolvimentos realizados em meados da década de 1980 introduziram no mercado as ligas comerciais AA8090, AA2090, AA2091 e as ligas Weldalite 049 e CP276 no final daquela década.

A adição de pequenos teores de Li no alumínio resulta em endurecimento por precipitação da fase coerente $\delta'(Al_3Li)$ após os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento. Como qualquer outra liga endurecível por precipitação, a dispersão dos precipitados endurecedores é sensível a uma série de variáveis de processamento: temperatura da solubilização, velocidade de resfriamento imposta pela solubilização, quantidade de deformação a frio antes do envelhecimento, tempo e temperatura de envelhecimento. Adicionalmente, a presença de outros elementos de liga possui efeito significativo sobre a cinética de precipitação (alteração da energia interfacial do precipitado, aumento da fração de lacunas e/ou pela alteração da temperatura crítica de precipitação homogênea).

As ligas do sistema Al-Cu-Li são microestruturalmente únicas, elas diferem de outras ligas endurecíveis por precipitação pelo fato de que, uma vez que os precipitados da fase coerente $\delta'(Al_3Li)$ estejam homogeneamente dispersos, eles permanecerão coerentes mesmo após um período elevado de envelhecimento. Entretanto, envelhecimentos extensos em temperaturas superiores a 190 °C podem resultar na precipitação icosaédrica (sólido com 21

faces triangulares) em contornos de grão da matriz. Esta precipitação e a ocorrência de zonas livres de precipitados (PFZ) desempenham um papel importante no processo de fratura.

O desenvolvimento de ligas comerciais está focado no aumento da tenacidade e da ductilidade, mantendo-se a elevada resistência. Várias modificações de composição química e no processo de conformação (processamento termomecânico) resultaram na otimização entre a resistência mecânica e a tenacidade. Adições de Cu e Mg promovem aumento na resistência mecânica por meio de solução sólida e da precipitação coerente e semi-coerente das fases T1 (Al_2CuLi), θ' (Al_2Cu), ou S (Al_2LiMg). Estas adições também minimizam a ocorrência de PFZ's próximas aos contornos de grão.

Em adição ao endurecimento por precipitação, as ligas do sistema Al-Li-X devem parte de sua resistência aos processos de laminação controlada. Adições de elementos auxiliares como Mn, Cr e Zr permitem o controle da microestrutura de grãos durante as operações termomecânicas. Neste contexto, a adição de Zr resulta na precipitação de dispersóides de morfologia cúbica Al_3Zr que estabilizam a estrutura de sub-grãos e suprimem a recristalização. Isto contribui para a elevação da resistência e tenacidade simultaneamente. A deformação a frio antes do processo de envelhecimento (T8 e variantes) também afeta a extensão do endurecimento por precipitação por aumentar a densidade de discordâncias destas ligas. Em ligas do sistema Al- Cu-Li, a nucleação dos precipitados T1 (Al_2CuLi) ocorre em discordâncias. Efeito similar ocorre com a precipitação de S' (Al_2LiMg) em ligas Al-Li-Cu-Mg como a liga 8090. Em comparação com as ligas de alta resistência do sistema Al-Zn, as ligas do sistema Al-Li-X apresentam rigidez superior (entre 5% e 12 %), resistência à propagação de trincas (tolerância ao dano), maior tenacidade em temperaturas criogênicas e menor densidade.

1.2.4 Ligas de Al da série 7XXX

As ligas do sistema Al-Zn-Cu-Mg apresentam o Zn como principal elemento de liga, em teores de Zn entre 1% e 8%. Adições de Mg, Cu e Cr são comuns e resultam em ligas tratáveis termicamente de elevada resistência mecânica. As adições de Zn, Cu e Mg promovem a precipitação coerente e semi-coerente das fases θ' (Al_2Cu) e η' (Zn_2Mg) que são responsáveis pela alta resistência mecânica nestas ligas.

Os elevados valores de resistência obtidos em ligas do sistema Al-Zn-Mg são conhecidos desde a década de 1920, entretanto, tais ligas são caracterizadas pela baixa resistência à corrosão sob tensão.

A liga AA7075, introduzida em 1943, é a liga de maior uso, particularmente em componentes estruturais de veículos aeronáuticos. Desenvolvimentos posteriores levaram à 7178-T6 em 1951 com um incremento na resistência mecânica. Em meados da década de 1960 surgiu a liga AA7175-T736 empregada na forja e comercialmente em 1968. Investigações sobre o efeito do aumento do teor de Cu (e da adição de Zr) na liga AA7075, conduziu ao desenvolvimento das ligas AA7X50 e AA7010, que são ligas que apresentam resistências mecânicas superiores às da AA7075-T73 com mesmo comportamento em relação à corrosão sob tensão. Destes desenvolvimentos resultaram no início dos anos 70, as ligas AA7050, AA7150 e AA7010 que são hoje amplamente usadas em componentes estruturais e rebites em veículos aeroespaciais, como produtos extrudados ou laminados a quente. Estudos concluídos no final da década de 1970 levaram ao desenvolvimento da liga AA7475 que apresenta maior tenacidade à fratura que a liga AA7075. De fato, a liga AA7475, nas têmperas T6, T76 e T73 foi a primeira liga desenvolvida com o objetivo de se obter tenacidade à fratura elevada e controlada (GONÇALVES, 2010).

As ligas de Al da série 7XXX, em especial AA7475-T761 e AA7072 Alclad são comumente encontradas em vários componentes de aeronaves, no entanto, a grande população de partículas IMs compromete a resistência à corrosão, resultando em corrosão localizada (BUCHHEIT, 1995; BUCHHEIT et al., 2001).

Entender os fatores que governam a extensão de acumulação de danos por corrosão é essencial, uma vez que a corrosão localizada é um precursor de iniciação de trincas por fadiga (HARLOW, 2002; GINGELL; KING, 1997). Verificou-se que as características eletroquímicas destes IMs variam significativamente em termos do potencial de corrosão, desagregação e reações de redução do oxigênio e dissolução (BIRBILIS; BUCHHEIT, 2005). A caracterização microestrutural destas ligas tem uma importância significativa para a interpretação da resposta eletroquímica da liga (CHEN et al., 1996).

As ligas do sistema Al-Zn-Cu-Mg podem dividir-se em 4 grupos de acordo com o precipitado de equilíbrio, que é condicionado pela relação Zn/Mg.

$$(i) \text{Zn/Mg} \leq 1/6$$

A fase de equilíbrio é Mg_5Al_8 .

$$(ii) 1/6 \leq \text{Zn/Mg} \leq 7/3$$

A fase de equilíbrio é $\text{Mg}_{23}\text{Zn}_2\text{Al}_{12}$.

$$(iii) 7/3 \leq \text{Zn/Mg} \leq 7/11.$$

Para temperaturas inferiores a 200 °C a fase de equilíbrio é MgZn_2 (η) e acima de 300 °C a fase de equilíbrio predominante é $(\text{AlZn})_{49}\text{Mg}_{32}$

(iv) $\text{Zn/Mg} > 10:1$

A fase de equilíbrio é MgZn_{11} .

Os limites indicados referem-se ao Zn e Mg livres, sendo modificados pela adição de outros elementos que estabilizem o zinco ou o magnésio. A adição de cobre promove o aparecimento de outras fases tais como: AlCuMg , Al_2Cu , AlCuMg_2 e Al_6CuMg_4 dependendo da concentração de Zn, Mg e Cu. As ligas de interesse comercial são as do grupo (iii) sendo muitas vezes referenciadas como pertencendo ao sistema quase binário Al-MgZn_2 ; as ligas com cobre também são englobadas neste sistema.

Os IMs encontrados na liga AA7475 podem possuir dimensões nanométricas como a chamada fase η , composta por MgZn_2 ou dimensões micrométricas como o IM $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. A fase η é a principal partícula IM endurecedora das ligas da série 7XXX. Estas partículas estão finamente dispersas nos grãos e em seus contornos, sendo citadas como responsáveis pela corrosão intergranular (BIRBILIS; CAVANAUGH; BUCHHEIT, 2006). De acordo com Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) os IMs $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ possuem formato irregular com dimensões da ordem de até 10 μm , classificando-os como os maiores nas ligas de série 7XXX.

De Wit (2004) identificou por meio de MEV/EDS para a liga AA7349 quatro partículas intermetálicas principais, também de dimensões micrométricas (1 μm - 10 μm), a saber: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al}, \text{Cu})_6(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})$, Mg_2Si e $(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})$. O autor ainda comprovou que para a liga AA7075, as partículas IMs mais abundantes na microestrutura são aquelas que contêm Fe e Cu. De acordo com De Wit, as ligas AA7349 e AA7075 apresentam os intermetálicos $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ com composição química similar com uma relação (m/m) de Cu/Fe entre 1,5 e 2,5.

Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) também mencionaram que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ possuem caráter catódico em relação à matriz metálica em meio contendo íons Cl^- . Wloka e Virtanem (2007) estudaram o comportamento eletroquímico e a corrosão das ligas AA7010 e AA7349 e verificaram que os IMs ricos em Mg e Si (Mg_2Si) atuam como anodos em relação à matriz metálica, sendo rapidamente dissolvidos em água. No que diz respeito à liga AA7010, os autores verificaram que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ atuam como catodos locais, no qual ocorre a redução preferencial de O_2 dissolvido em água, formando íons OH^- , resultando no aumento do pH local. De acordo com os autores as heterogeneidades na interface matriz/IMs foram prejudiciais ao comportamento contra corrosão.

Andreatta, Terry e De Witt (2003) estudaram o efeito do acoplamento galvânico entre as partículas IMs e a matriz metálica na liga AA7075-T6. De acordo com os autores os elementos Mg e Zn estão distribuídos na matriz metálica como η o qual são anódicos, diminuindo o potencial da matriz metálica. O precipitado Al_7Cu_2Mg está atuando como cátodo promovendo o acoplamento galvânico e sendo o principal responsável pela dissolução preferencial da matriz metálica.

2 Fadiga em Componentes Mecânicos

Segundo definição da norma ASTM E 1823 (ASTM, 2011), fadiga é o processo de alteração estrutural permanente, localizado e progressivo que ocorre em um material submetido a condições de carregamentos que produzem tensões e deformações flutuantes, que podem culminar em trincas ou fratura completa, após certo número de flutuações. O primeiro estudo sobre fadiga em materiais metálicos foi conduzido por volta de 1829, pelo alemão W. A. J. Albert; porém A. Wöhler foi o primeiro a aplicar carregamentos de flexão rotativa, e de torção, durante o período de 1852 – 1869, em Berlim (SURESH, 1998).

A falha por fadiga em componentes mecânicos inicia-se nos pontos mais solicitados, na forma de pequenas trincas que vão crescendo e reduzindo a seção resistente do componente, até que uma sobrecarga leve à ruptura final, com uma propagação brusca da trinca. A trinca pode ser um defeito superficial ou interno. Pode surgir, quando superficial, de alguma irregularidade de usinagem, ou então por influência da geometria do corpo em questão, como por exemplo, uma redução de diâmetro num eixo. A trinca externa também pode surgir por meio de um concentrador de tensões vindo do tipo de fixação da peça, como por exemplo, um eixo com uma polia fixada por interferência (MEYERS; CHAWLA, 1999). Quando interna, a trinca pode se originar de uma inclusão de material não metálico na matriz, que é uma descontinuidade comum em alguns materiais, devido aos processos de fabricação dos mesmos. Estas inclusões podem aparecer em formas diversas (dependendo do processo de fabricação do material e da composição química destas partículas) e cada uma gerará um comportamento diferente à fadiga. A trinca interna pode ainda surgir de uma mudança de fases, em microestruturas muito heterogêneas (ANDERSON, 1995).

2.1 Aplicação da Mecânica da Fratura em Fadiga

2.1.1 Vida em Fadiga

A vida em fadiga de um componente é composta dos estágios de nucleação e propagação da trinca. Esse fato é ilustrado esquematicamente pela **Figura 7**.

Figura 7. Estágios de iniciação e propagação da vida em fadiga

O tamanho da trinca na transição do estágio de iniciação para o estágio de propagação é geralmente desconhecido e sempre depende do ponto de vista do analista e do tamanho do componente que está sendo analisado. As aproximações da mecânica da fratura são usadas para a estimativa da vida em propagação.

Os princípios da Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL) são usados para relação entre a magnitude e a distribuição de tensão nas vizinhanças da ponta da trinca. A **Figura 8** mostra o sistema de coordenadas polares e os estados de tensão em um elemento de cubo situado próximo à ponta da trinca.

Figura 8. Componentes do tensor perto da raiz da trinca
Fonte – Bannantine, Comer e Handrock (1990)

A descrição do campo de tensões na ponta de uma trinca é efetuada levando-se em consideração três tipos básicos de carregamento, com os seguintes deslocamentos descritos abaixo e conforme ilustrado na **Figura 9**.

Modo I - carregamento em tração, com a direção de deslocamentos das superfícies da trinca perpendicularmente a si mesmas.

Modo II - carregamento em cisalhamento (escorregamento), com a direção de deslocamentos das superfícies da trinca paralelamente a si mesmas e perpendicularmente à frente de propagação.

Modo III - carregamento de cisalhamento (rasgamento), com a direção de deslocamentos das superfícies das trincas paralelamente a si mesmas e à frente de propagação.

Figura 9. Modos de carregamento para abertura de uma trinca

Fonte – Anderson (1995)

Segundo Anderson (1995), Irwin, a partir dos métodos analíticos desenvolvidos por Westergaard para quantificar as tensões na frente de uma trinca em materiais elásticos, definiu o fator de intensidade de tensão K , que no modo de carregamento trativo pode ser dado como:

$$K_I = \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \sqrt{2\pi r} \sigma_{yy} \right\} \quad \text{Para } \theta = 0 \quad (1)$$

sendo que σ_{yy} é a tensão normal ao plano da trinca e θ é o ângulo entre a direção longitudinal à frente da trinca e o plano de tensão estudado.

Para o caso de uma chapa com dimensões infinitas, contendo uma trinca planar passante, de comprimento $2a$ e carregada remotamente com uma tensão trativa uniaxial σ , perpendicular ao plano da trinca, a expressão do fator de intensidade de tensão será:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2)$$

Uma expressão geral, no caso de corpos de prova de dimensões finitas, tem-se:

$$K_I = Y \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \quad (3)$$

onde Y é chamado fator de forma $f(a/W)$, e pode ser encontrado em normas e livros da área.

2.1.2 Fator de intensidade de tensão

O fator de forma Y ou $f(a/W)$ representa um parâmetro ou função adimensional que depende tanto dos tamanhos quanto das geometrias da trinca e da amostra. Este fator foi calculado matematicamente para vários tipos de corpos de provas laboratoriais, como por exemplo, os quatro corpos de prova ilustrados na **Figura 10**. O que determinará a utilização do corpo de prova é a geometria real do componente associado ao tipo de carregamento empregado.

$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{K_I B \sqrt{W}}{P}$
(a) Compacto de tração - C(T) $\frac{2 + \frac{a}{W}}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \left[0.886 + 4.64\left(\frac{a}{W}\right) - 13.32\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5.60\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$
(b) Compacto em forma de disco $\frac{2 + \frac{a}{W}}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \left[0.76 + 4.8\left(\frac{a}{W}\right) - 11.58\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 11.43\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 4.08\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$
(c) Corpo de prova de simples entalhe carregado em tres pontos (momento) $\frac{3 \frac{S}{W} \sqrt{\frac{a}{W}}}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{W}\right) \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \left[1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W}\right) \left\{ 2.15 - 3.93\left(\frac{a}{W}\right) + 2.7\left(\frac{a}{W}\right)^2 \right\} \right]$
(d) Corpo de prova de painel com furo central $\sqrt{\frac{\pi a}{4W} \sec \frac{\pi a}{2W}} \left[1 - 0.025\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.06\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$

Figura 10. Exemplos de fatores de forma $f(a/W)$ para algumas geometrias de corpo de prova mais utilizadas
Fonte – Anderson (1995)

3 Curvas de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs. ΔK)

Segundo Callister (2002), embora possam ser tomadas medidas para minimizar a possibilidade de uma falha por fadiga, trincas e sítios de nucleação de trincas sempre existirão em componentes estruturais. Sob a influência de tensões cíclicas, essas trincas irão inevitavelmente se formar e crescer, sendo que este processo, se não for combatido, pode levar à fratura. Os resultados de estudos de fadiga mostraram que a vida de um componente estrutural pode ser relacionada à taxa de crescimento da trinca.

O passo inicial para a determinação destas curvas de propagação de trincas por fadiga da/dN em função da variação do fator de intensidade de tensão ΔK , é a obtenção da curva de tamanho da trinca *versus* número de ciclos, como observado pela **Figura 11**.

Figura 11. Curva do tamanho da trinca, a em função do número de ciclos, N para a liga de alumínio Al AA7050-T7451

Atualmente, estas curvas podem ser obtidas diretamente durante o ensaio, onde computadores são utilizados para o controle e tratamento de dados. A partir deste gráfico aplicam-se conceitos da Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL) e trabalha-se com a curva da taxa de propagação, da/dN vs. o fator cíclico de intensidade de tensões, ΔK .

A **Figura 12**, apresenta uma curva esquemática em log-log típica de da/dN vs. ΔK , que ilustra tipicamente o comportamento do crescimento da trinca em fadiga nos metais. A curva abaixo apresenta três regiões bem distintas (I, II e III).

Figura 12. Curva representativa de um ensaio de crescimento de trinca por fadiga
Fonte – Anderson (1995)

Na região I, geralmente, a taxa da/dN é menor do que 10^{-6} mm/ciclo e, usualmente, um intervalo de fator intensidade de tensão mínimo, ΔK_0 , é observado. Abaixo de ΔK_0 não se detecta comprimento de trinca mensurável.

Na região II, normalmente existem taxas da/dN entre 10^{-6} e 10^{-2} mm/ciclo. Nesta segunda região, existe uma relação linear que correlaciona a taxa da/dN com ΔK . Esta relação linear recebe o nome de equação de Paris e pode ser escrita como:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad (4)$$

De acordo com a equação de Paris a taxa de crescimento da trinca nesta região é dependente da razão de carregamento e do fator de intensidade de tensão.

Ao final da região II, existe um rápido crescimento na taxa da/dN , até a ruptura final do corpo de prova, onde o $K_{máx}$ se aproxima da tenacidade à fratura do material (WEBSTER, 1994).

Um número expressivo de pesquisadores tem desenvolvido modelos que descrevem toda ou parte da curva sigmoidal da/dN vs. ΔK . As principais equações de propagação serão apresentadas a seguir:

Forman propôs a seguinte relação para as regiões II e III:

$$\frac{da}{dN} = \frac{C \Delta K^{m-1}}{\frac{k_{crítico}}{k_{máximo}} - 1} \quad (5)$$

Weertman propôs a seguinte relação para as regiões II e III:

$$\frac{da}{dN} = \frac{C \Delta k^4}{k_{crítico}^2 - k_{máximo}^2} \quad (6)$$

Priddle, regiões I, II e III:

$$\frac{da}{dN} = C \left(\frac{\Delta K - \Delta K_0}{K_{crítico} - K_{máximo}} \right)^m \quad (7)$$

McEvily, regiões I, II e III:

$$\frac{da}{dN} = C (\Delta K - \Delta K_0)^2 \left(1 + \frac{\Delta K}{K_{crítico} - K_{máximo}} \right) \quad (8)$$

Forman modificado, regiões I, II e III:

$$\frac{da}{dN} = \frac{(\Delta K - \Delta K_0)}{(1-R) K_{IC} - \Delta K} \quad (9)$$

O número de ciclos para ocorrer a falha (propagação) é dado por:

$$N = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{f(\Delta K, R)} \quad (10)$$

Integrando temos:

$$N_f = \frac{2}{(m-2)CY^m/(\Delta\sigma)\pi^{\frac{m}{2}}} \left\{ \frac{1}{a_0^{(m-2)/2}} - \frac{1}{a_f^{(m-2)/2}} \right\} \quad \text{para } m \neq 2 \quad (11)$$

onde $y = f\left(\frac{a}{w}\right)$ também chamado de fator de forma.

Simplificando (11) temos:

$$N_f = \frac{1}{CY^2\Delta\sigma^2\pi} \ln\left(\frac{a_f}{a_0}\right) \quad (12)$$

Dessa maneira, o tamanho final da trinca pode ser calculado pela seguinte equação:

$$a_f = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{k_c}{\sigma f(a/w)} \right\} \quad (13)$$

4 Fatores que Influenciam a Vida em Fadiga

Diversos fatores influenciam a vida em fadiga, entre eles podemos citar: a tensão média (σ_m) normalmente variando em termos de razão de carga R; a tenacidade à fratura do material; a espessura; a microestrutura; acabamento superficial, modos de carregamento, forma de onda, frequência, presença de meios corrosivos e fenômeno de fechamento de trinca.

Em relação à vida de nucleação (S-N) um aumento na tensão média reduz a vida dos materiais como mostrado na **Figura 13 (a)**. A razão de carga ou tensão $R = P_{\min}/P_{\max} = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = K_{\min}/K_{\max}$, possui grande influência na taxa de crescimento da trinca. Para um mesmo valor de ΔK , quanto maior o valor de R, maior a taxa de crescimento. A **Figura 13 (b)** apresenta influência da razão R no fator de intensidade de tensão limite e a **Figura 13 (c)** a influência da razão R na taxa de crescimento da trinca.

Figura 13. (a) Influência da razão R no limite de fadiga, (b) influência da razão R no fator de intensidade de tensão limite e (c) influência da razão R na taxa de crescimento da trinca

Fonte – Anderson (1995)

As condições superficiais do material apresentam fortes influências no processo de fadiga. Se houver rugosidade ou descontinuidade na superfície, será criada uma concentração de tensão, originando deformação localizada, levando a nucleação de trincas e a falha prematura do componente. Normalmente a nucleação de trincas ocorre na superfície, propagando-se em direção no interior do material. Inclusões e vazios em camadas

subsuperficiais, devido a uma heterogeneidade no material, podem provocar nucleação de trincas no interior do material (ITOGA; NAKAJIMA; KO, 2003).

Vários tratamentos superficiais como cementação e nitretação, podem alterar a microestrutura, a composição química e as tensões residuais na superfície, alterando a resistência à fadiga. O revestimento da superfície por eletrodeposição, como a deposição de Ni ou Cr nos aços, pode reduzir a resistência à fadiga do material.

Tanto a nucleação quanto a taxa de crescimento pode ser significativamente influenciada pelo meio ambiente. Entretanto, o seu efeito é de difícil quantificação devido ao grande número de variáveis mecânicas, metalúrgicas, químicas e da interação entre elas. Além disso, outros fatores adicionais que influenciam o efeito do meio ambiente são: a frequência de carregamento, temperatura de ensaio e forma de onda (ANDERSON, 1995).

O efeito da frequência pode ser visto na **Figura 14 (a)**. Na presença de um meio corrosivo, valores menores de frequência oferecem maior tempo de interação material/meio e, portanto, aumentam a taxa de propagação de trinca. Quando o valor da frequência é alto (~15 Hz), o tempo de exposição para ação do meio é muito baixo, praticamente não ocorrendo. Assim, o efeito mecânico controla o processo de propagação de trinca. Ou seja, para altas frequências, tanto em meio corrosivo quanto em meio inerte, a propagação de trinca é similar (SURESH, 1998).

A forma de carregamento exerce um grande efeito sobre o processo de corrosão – fadiga, como mostra a **Figura 14 (b)**, onde se pode observar que as formas triangular, senoidal e tração provocam aumento na taxa de propagação de trinca. A parte da onda em que a tensão aumenta de zero até ao valor máximo em tração é a que provoca maior número de danos no material. Portanto, se a onda de tensão tiver uma componente de tensão de tração (por exemplo, a onda trapezoidal) a resistência à corrosão é menor. As ondas de tensão mais benéficas em corrosão fadiga serão as ondas senoidais com tensões de compressão (SURESH, 1998). O efeito da frequência em diferentes meios para curvas S-N é mostrado na **Figura 14 (c)**.

Figura 14. (a) curva de propagação de trinca mostrando o efeito da frequência para o aço HT55 em meio de NaCl (1%), $R = 0,1$ e (b) curva de propagação de trinca mostrando o efeito da forma de onda para o aço 12Ni-5Cr-3Mo em meio de NaCl (3%), $f = 0,1$ Hz e (c) curva S – N mostrando o efeito da frequência em diferentes meios

Fonte – Komai (2003)

Nas duas últimas décadas o fenômeno de fechamento de trinca, introduzido originalmente por Elber (ELBER, 1970), tem sido investigado para a maioria dos materiais de engenharia, tendo em vista o reconhecimento de que se trata de um importante fenômeno que influencia o comportamento em fadiga dos materiais. O nível de fechamento de trinca é afetado pelas influências concorrentes e competitivas de diversos fatores (ALLISON, 1988), como a microestrutura do material, a geometria do corpo de prova, a geometria da ponta da trinca, o tamanho da trinca, condições de carregamento (máxima intensidade de tensões, razão R entre tensões, variação na amplitude de carregamento), e condições do teste (ambiente e temperatura).

Recentemente, diversos mecanismos distintos de fechamento de trinca foram considerados (ELBER, 1970), dentre os quais o fechamento de trinca induzido por rugosidade/oxidação e por deflexão da trinca, que se manifestam em muitos materiais metálicos, tem sido usado para explicar o crescimento de trinca de fadiga na região do limiar ΔK_{th} , isto é, para valores da taxa de crescimento de trinca relativamente baixos. Considera-se a hipótese que durante o ciclo de fadiga o crescimento de trinca na forma de “zig-zag” e/ou o depósito de uma fina camada de óxido fazem com que as faces opostas da trinca entrem em contato antes que o carregamento atinja o valor mínimo do ciclo.

5 Fadiga Associada à Corrosão

Os processos de corrosão-fadiga são resultados de uma sinergia entre o meio, microestrutura, tempo e tipo de carregamento. Em geral, um meio agressivo provoca diminuição da resistência à fadiga de um componente (METALS HANDBOOK, 1990).

O meio afeta a probabilidade de iniciação de trinca por fadiga, ou taxa de crescimento da trinca ou ambos. Para muitos materiais, a amplitude de tensão necessária para causar falha por fadiga diminui progressivamente com o tempo e com o número de ciclos, pois um ataque corrosivo localizado no material produz concentradores de tensão, diminuindo o tempo de iniciação da trinca.

Durante as duas últimas décadas o importante papel do meio sobre o crescimento de trincas por fadiga tem sido investigado por vários pesquisadores. A redução do tempo de vida em fadiga de componentes industriais tem se tornado cada vez maior devido à presença de meios agressivos. A compreensão dos fenômenos de corrosão – fadiga, da cinética e dos mecanismos é essencial para a previsão de vida, bem como para o desenvolvimento de ligas mais resistentes (ASM, 1990).

Quando o ataque corrosivo ocorre simultaneamente com o carregamento em fadiga, há uma redução nas propriedades em fadiga, redução esta que é maior do que a produzida pela corrosão prévia da superfície. O ataque químico acelera a taxa de propagação de trincas em fadiga e o dano total devido à corrosão – fadiga é usualmente maior que a soma das componentes mecânica e química se cada uma estivesse agindo isoladamente. Tem-se, dessa forma um sistema de interação material/meio, que influencia na vida em fadiga de um material através de fatores metalúrgicos, mecânicos e eletroquímicos (ASM, 1990). A **Figura 15** apresenta o efeito do meio corrosivo nas curvas S-N e da/dN vs. ΔK para a liga de AA7050.

Figura 15. (a) Efeito do meio na vida de nucleação e (b) efeito na cinética de propagação de trinca por fadiga para a liga de alumínio AA 7050, ΔK decrescente

Fonte – Pao, Feng e Gill (2000)

Outro mecanismo muito importante é o trincamento induzido por hidrogênio “*hydrogen induced cracking*”. A presença de hidrogênio no interior dos materiais pode alterar o seu comportamento modificando as suas propriedades mecânicas, podendo a liga sofrer fraturas frágeis inesperadas, dependendo de certas características do material, do meio e do teor de hidrogênio absorvido.

O hidrogênio induz o surgimento de fraturas retardadas como consequência do aparecimento de numerosas trincas superficiais, que são nucleadas ao longo do processo de degaseificação (PERNS; ALTSTETTER, 1990), ou seja, a saída do hidrogênio sob a forma gasosa do material. O processo de trincamento por hidrogênio resulta de interações localizadas entre a corrosão (dissolução anódica e redução do hidrogênio) e a deformação plástica (BUGAEV et al., 1997; YANG; LUO, 2000).

O hidrogênio possui grande efeito na formação de um defeito inicial crítico, particularmente em metais com estrutura CFC. Esse defeito inicial favorece alterações entre as condições locais e promove interações entre o hidrogênio absorvido e a ponta de uma trinca (DELAFOSSÉ; MAGNIN, 2000), vide **Figura 16**. Os processos ou passos mostrados são sequenciais e as taxas de propagação de trinca controladas pelo lento processo nessa sequência.

Figura 16. Sequência dos processos envolvidos na propagação de trinca por fadiga em ligas expostas a meios agressivos

Fonte – Adaptado de Delafosse et al. (2000)

Uma vez carregado na amostra, o hidrogênio difunde para o interior da mesma, e produz tensões, levando o material até a fratura localizada, formando uma grande quantidade de trincas (MIRANDA; SAAVEDRA; PASCUAL, 1986). As trincas superficiais que surgem, são nucleadas e progridem com o tempo logo após a hidrogenação. A cinética do surgimento destas trincas é muito sensível à microestrutura do material.

O alumínio Al é susceptível aos efeitos deletérios do hidrogênio (H), pois quando exposto a meios aquosos ou ar úmido (BIRNBAUN et al., 1997; LOUTHAN; DEXTER, 1975) há a formação de bolhas logo abaixo da superfície. Essa formação de bolhas é atribuída à penetração do hidrogênio no filme de hidróxido de Al e na matriz de Al puro.

Esse fenômeno pode ser acompanhado pelo desenvolvimento de bolhas de hidrogênio nos contornos de grãos nas ligas de Al – Zn – Mg (SCAMANS, 1978; CHRISTODOULOU; FLOWER, 1980). Outro estudo dos efeitos mecânicos mostrou que o Al pode ser susceptível à fratura intergranular além da formação de bolhas, quando exposto ao ar úmido (LOUTHAN; DEXTER, 1955). A fragilização por hidrogênio da liga de Al – 6% Zn e 3% Mg quando exposto ao vapor de água a temperaturas elevadas foi estudado por Christodoulou e Flower (1980). Eles fundamentaram que a perda da ductilidade nas amostras testadas foi resultado da fragilização intergranular do hidrogênio. Porém, a formação de bolhas de hidrogênio, nucleadas nos contornos de grãos e precipitados inibe a fragilização.

Os trabalhos de Kirby e Beevers (1979) e Fonte et al. (2001) em ligas da série 7XXX demonstraram que o comportamento em fadiga do material é bastante distinto quando testado em ar, ar úmido e vácuo.

A resistência à fadiga das ligas de Al são inferiores em meios agressivos, como água do mar e soluções salinas, do que em ar, especialmente se testadas em ensaios de baixa-tensão e longa duração (DEVEREUX; McEVELY; STAEHLE, 1979; CRAIG; HOOKER; HOEPPNER, 1978).

Esse efeito é mais evidente em ligas de Al das séries 2XXX e 7XXX. Segundo Hollingsworth, Hunsicker E Schweitzer (1983), o limite de fadiga axial para estas ligas é de 3 a 4 vezes menor em água do mar e soluções salinas que em ar.

As ligas da série 2XXX são especialmente sensíveis a meios aquosos contendo íon cloreto Cl^- , pois nesse caso a corrosão por pites dessas ligas é favorecida, gerando concentradores de tensão, que reduzem a vida de fadiga (HOLLINGSWORTH; HUNSICKER, 1987).

Bache et al. (2000) observaram vidas menores em fadiga de baixo ciclo para um compósito de 2024+SiC ensaiado sob ambiente contendo NaCl aquoso devido à formação de

pites de corrosão; por outro lado, os ensaios de propagação de trinca por fadiga se mostraram insensíveis ao meio.

Du et al. (1998) observaram que defeitos mecanicamente induzidos como microtrincas, lacunas, ranhuras e intrusões/extrusões na superfície do metal geram locais propícios à iniciação de corrosão por pites. Adicionalmente, quando a liga de Al 2024-T3 é submetida à fadiga, depois imersa em solução corrosiva e submetida à fadiga novamente (processo denominado pelos autores de fadiga-corrosão-fadiga), a vida total em fadiga foi maior do que a obtida em corpos de prova submetidos a corrosão (pelo mesmo período de tempo) e depois a fadiga. Esses resultados foram atribuídos ao arredondamento da ponta de micro-trincas e remoção de intrusões/extrusões devido ao ataque corrosivo.

Outros pesquisadores focaram suas atenções na relação entre microestrutura e propriedades de corrosão-fadiga. Speidel et al. (1979) demonstraram que as ligas de Al apresentam diferentes propriedades de corrosão-fadiga se laminadas a frio ou tratadas termicamente a diferentes condições. Lin e Yang (1998) também demonstraram em AA7075 que a vida em fadiga do material é depende da condição de tratamento térmico ao qual foi submetido. Bystritskii et al. (1999) encontraram melhoras significativas nas propriedades de corrosão-fadiga das ligas 7075-T6 e 2024 (a altas tensões) após serem tratadas superficialmente com a técnica de feixe de íons.

Gamboni (2011), estudou o efeito do comportamento em fadiga das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451. Ensaio de nucleação de trinca por fadiga foram levantadas pelo autor em ar e ambientes pré-condicionados por 15 dias usando uma solução de 3,5% NaCl. Os resultados mostraram que o comportamento em fadiga das ligas pré-condicionadas em ambiente salino foi bastante inferior se comparados em ar. Segundo Gamboni (2011) a resistência em fadiga em ar das ligas AA2198-T851 e AA7081-T73511 foi ligeiramente inferior ao das ligas (AA2524-T3 e AA7050-T7451), no entanto, as ligas apresentaram um comportamento similar quando os corpos de prova pré-condicionados foram considerados. Isso indica que para as ligas pré-condicionadas o mecanismo de nucleação das trincas é governado pela ação dos pites, enquanto que em ar o mecanismo que governa a ação de nucleação da trinca é o acabamento superficial. As **Figuras 17, 18, 19 e 20** mostram as curvas de tensão vs. número de ciclos para falhar para as ligas estudadas.

Figura 17. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA2198-T851 nas condições ar e pré-condicionados

Fonte – Gamboni (2011)

Figura 18. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA2524-T3 nas condições ar e pré-condicionados

Fonte – Gamboni (2011)

Figura 19. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA7081-T73511 nas condições ar e pré-condicionados

Fonte – Gamboni (2011)

Figura 20. Curvas tensão vs. número de ciclos para falhar para a liga AA7050-T7451 nas condições ar e pré-condicionados

Fonte – Gamboni (2011)

Os resultados obtidos pelo autor mostraram que o acabamento superficial influenciou a vida em fadiga das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451. A partir dos resultados de fadiga em corrosão foi possível observar uma pequena dispersão entre os resultados para um mesmo nível de tensão, mostrando que o processo de fadiga é governado pelo mecanismo de corrosão (isso deve estar relacionada com corrosão por pites). Os pites devem atuar como concentradores de tensão contribuindo para a nucleação prematura de trincas.

Capítulo II – Técnicas Eletroquímicas

*“Nada pode ser considerado
totalmente concluído, se não for tentado de todos os modos possíveis”.*

Philippe Sidney

1 Potencial de Circuito aberto/Open Circuit Potential – OCP

Um metal, que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade iônica, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão, E_{corr} . O E_{corr} é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida também é designada como potencial em circuito aberto. As extremidades do eletrodo de trabalho (ET) e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro, e com isso se torna possível medir diretamente o E_{corr} .

Deve-se notar que nos casos em que o metal não sofre corrosão, isto é, nos casos em que a tendência à corrosão $\Delta G \leq 0$, o potencial medido pela técnica acima é o próprio equilíbrio do metal. O conhecimento do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações dos processos corrosivos.

2 Polarização Potenciodinâmica

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do E_{corr} (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial, como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial.

Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com o eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive registrá-la em função do potencial. Dessa forma é possível obter as curvas de polarização experimentais que representam a relação entre potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida

no potenciostato. As **Figuras 1 (a)** e **1 (b)** ilustram esquematicamente o arranjo experimental utilizado para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica.

Figura 1. (a) Arranjo esquemático para levantamento das curvas de polarização e (b) detalhes da célula eletroquímica mostrando o eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE)

Na **Figura 1 (b)** o ER localiza-se dentro de um capilar de *luggin*, cuja extremidade capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do ET. Isto é importante, pois, como

durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o ET e o CE, se estabelece um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente no eletrodo.

As curvas de polarização potenciodinâmica constituem-se numa lenta varredura linear de potenciais, partindo de um determinado valor na região catódica e seguindo valores mais positivos. O comportamento corrosivo da maioria dos metais pode ser investigado por *diagramas de Evans*, pela obtenção dos valores referentes ao E_{corr} , potencial de pite (E_{pite}) e densidade de corrosão (j_{corr}). A curva experimental obtida utilizando este procedimento é denominada de curva de polarização potenciodinâmica, vide **Figura 2**.

Figura 2. Exemplo de diagrama de Evans indicando as principais informações que podem ser obtidas

A ocorrência de processos anódicos e catódicos simultâneos estabelecem as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal. Há um valor de potencial no qual é atingido o equilíbrio entre essas reações, que é denominado potencial de E_{corr} e no qual, a taxa de oxidação do material é igual à taxa de redução. A j_{corr} é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio. Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados, usando eletrodos estáticos e tiveram por objetivo

caracterizar os domínios catódicos, anódicos e passivos assim como os respectivos mecanismos e reações predominantes de cada domínio e ainda o conhecimento da cinética do processo eletroquímico.

3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) pode ser considerada hoje em dia uma técnica chave na caracterização cinética e mecanística dos sistemas eletroquímicos.

De um ponto de vista teórico, a impedância (ou, genericamente, a função de transferência) constitui uma grandeza mais completa num sistema eletroquímico já que, se for medida ao longo de uma gama de frequências, contém toda a informação que pode ser obtida sobre o sistema através de meios puramente elétricos.

O seu carácter reside ainda no fato de, ser uma técnica de estado estacionário, possibilitando assim estudar processos cujas constantes de tempo variam ao longo de várias ordens de grandeza. O seu carácter estacionário permite que cada medida seja resultado de uma média de valores, obtendo-se assim elevados níveis de precisão, enquanto que a larga banda de frequências de trabalho dos atuais instrumentos de medida torna possível o estudo de uma vasta gama de processos interfaciais.

Dessa forma, torna-se especialmente adequada para o estudo de sistemas cujo comportamento depende de vários processos ocorrendo a diferentes velocidades, como é o caso dos sistemas estudados no domínio da corrosão.

A técnica de impedância eletroquímica consiste basicamente na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo, sob forma de uma onda senoidal de potencial.

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

em que V_0 é a amplitude e ω a frequência angular, registrando a resposta de corrente do sistema

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2)$$

em que I_0 é a amplitude do sinal de corrente e ϕ a diferença de fase entre os dois sinais, **vide Figura 3.**

Figura 3. Representação da onda senoidal de potencial aplicada e da resposta de corrente

A impedância, Z , do sistema, será:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (3)$$

Da mesma forma a impedância do sistema poderá ser representada como um vetor $\overrightarrow{Z}$ que corresponde a divisão do vetor $\overrightarrow{V}$ pelo vetor $\overrightarrow{I}$ e que, portanto, apresenta um módulo $\left| \overrightarrow{Z} \right| = \left| \overrightarrow{V} \right| / \left| \overrightarrow{I} \right|$ e um ângulo de fase $\theta = (\omega t) - (\omega t + \phi) = -\phi$. Este vetor pode ainda ser tratado como um número complexo, da forma:

$$Z = Z_{real} + jZ_{imaginário} \quad (4)$$

$$\left| Z \right| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imaginário}^2} \quad (5)$$

$$\tan \theta = \frac{Z_{imaginário}}{Z_{real}} \quad (6)$$

cuja representação gráfica se apresenta na **Figura 4**.

Figura 4. Representação vetorial da impedância

3.1 Espectro de Impedância

O espectro de impedância é obtido construindo-se, num mesmo gráfico, tanto a parte real como a parte imaginária de Z^* em função da frequência. Examinemos o que se deve esperar quando um resistor, ou um capacitor, ou uma associação deles for alimentada por uma tensão do tipo $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ (do ponto de vista prático, podemos desconsiderar o indutor, uma vez que, ao se aplicar a técnica de espectroscopia de impedância supõe-se que a amostra do material a ser estudado possa ser substituída por um circuito equivalente constituído unicamente por resistores e capacitores).

3.1.1 Resistor

Se um resistor de resistência R for ligado diretamente à fonte AC, a impedância completa do circuito, será $Z^* = R$, de modo que, $Re [Z^*] = R$ e $Im [Z^*] = 0$. O espectro de impedância é dado pelo gráfico da **Figura 5**.

Figura 5. Espectro de Impedância para um resistor ideal
Fonte – Adaptado de Chinaglia et al. (2008)

3.1.2 Capacitor

Se em vez do resistor, ligarmos um capacitor diretamente à fonte AC, a impedância complexa do circuito será $Z^* = -(1/\omega C)j$, donde se conclui que $\text{Re}[Z^*] = 0$ e $\text{Im}[Z^*] = -1/\omega C$. A **Figura 6** mostra o espectro de impedância para este caso.

Figura 6. Espectro de Impedância para um capacitor ideal
Fonte – Adaptado de Chinaglia et al. (2008)

3.1.3 Capacitor e Resistor em série

A impedância complexa de um circuito contendo apenas um resistor e um capacitor ligados em série diretamente à fonte AC será, dada por:

$$Z^* = R - (1/\omega C)j \quad (7)$$

As partes real e imaginária de Z^* são, portanto $\text{Re}[Z^*] = R$ e $\text{Im}[Z^*] = -1/\omega C$, e o espectro de impedância terá a forma mostrada na **Figura 7**.

Figura 7. Espectro de Impedância para um capacitor e um resistor ligados em série
Fonte – Adaptado de Chinaglia et al. (2008)

3.1.4 Capacitor e Resistor em paralelo

Se agora ligarmos diretamente à fonte AC uma associação de um resistor e um capacitor em paralelo, a impedância completa será dada por:

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}j \quad (8)$$

A **Figura 8** apresenta o espectro de impedância para um capacitor e resistor ligados em paralelo.

Figura 8. Espectro de Impedância para um resistor e capacitor ligados em paralelo
 Fonte – Adaptado de Chinaglia et al. (2008)

3.1.5 Resistor em série com uma associação de um resistor com capacitor em paralelo

Suponhamos agora um resistor (R_2) ligado em série com a associação de um outro resistor (R_1) em paralelo com um capacitor. Se esse conjunto for ligado diretamente à fonte AC, não é difícil mostrar que a impedância total do sistema será dada por:

$$Z^* = R_2 + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C)^2} - \frac{\omega R_1^2 C}{1 + (\omega R_1 C)^2} j \quad (9)$$

A **Figura 9** apresenta o espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor e capacitor em paralelo.

Figura 9. Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor e capacitor em paralelo

Fonte – Adaptado de Chinaglia et al. (2008)

4 Diagramas de Nyquist e Bode

Existem algumas formas de se representar os dados de EIE, sendo as principais os diagramas no Plano Complexo (ou Nyquist) e o de Bode. O diagrama de Nyquist, como mostra a **Figura 10**, tem como abscissa a componente real da impedância (Z_r) e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z_i).

Figura 10. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples

Outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, como mostra a **Figura 11**, onde o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ) são examinados diretamente em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ vs. $\log(\omega)$ pode-se obter os valores de R_Ω e R_p . Em altas frequências a resistência ôhmica é que domina e o $\log R_\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui assim o $\log(R_\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências.

Figura 11. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples

5 Validação dos ensaios

Para que a função de transferência $H(j\omega) = V(j\omega)/I(j\omega)$ seja considerada uma impedância $Z(j\omega)$, é necessário que o sistema obedeça quatro condições:

- *causalidade: a resposta do sistema deve ser apenas devida à perturbação imposta;*
- *linearidade: a relação entre a perturbação e a resposta do sistema pode ser descrita por equações lineares; na prática, esta condição significa que a impedância deve ser independente da amplitude de perturbação;*
- *estabilidade: o sistema deve ser estável, voltando ao seu estado original quando essa perturbação é cessada;*
- *a impedância deve ser finita $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$, devendo ser uma função contínua e de valor finito para qualquer frequência intermédia.*

O incumprimento de qualquer uma destas condições pode comprometer os resultados de um ensaio de impedância ou, pelo menos, levar a que resultados menos válidos levem a uma errada interpretação dos processos em jogo.

5.1 Análise dos Resultados

Na análise dos resultados de EIE podem ser usadas duas abordagens distintas: na primeira, que será aqui estudada com maior detalhe, utiliza-se o conceito de “circuito equivalente”, enquanto que na segunda se desenvolvem modelos matemáticos de elevada complexidade com base na cinética das reações heterogêneas envolvidas. Nesse trabalho foi utilizada somente a primeira abordagem.

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico. Assim, uma interface eletrodo/eletrólito na qual ocorra uma determinada reação eletroquímica será análoga a um circuito elétrico formado por um conjunto de resistências, condensadores e indutores. Isso faz da EIE uma poderosa técnica, pois é possível a caracterização de um sistema eletroquímico através do seu “circuito elétrico equivalente”. A **Tabela 1** apresenta os três elementos básicos de um circuito elétrico e sua resposta em corrente alternada.

Tabela 1. Elementos básicos de um circuito elétrico

Elemento	Símbolo	Equação - EIS (AC)
Resistência		$Z = R$
Condensador		$Z = 1/(j\omega C)$
Indutor		$Z = j\omega L$

5.1.1 Circuito básico para as reações de corrosão

No caso mais simples de uma reação de corrosão, $Ox + ne^- \Leftrightarrow Re$, envolvendo apenas um processo de transferência de carga, a impedância do sistema poderá ser caracterizada por três elementos, todos eles com equivalência a um componente elétrico: resistência ôhmica, a capacidade da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga.

A resistência ôhmica pode ser definida como a soma da resistência do eletrólito, da resistência dos fios elétricos e da resistência interna dos eletrodos. Em geral, os dois últimos são desprezíveis frente ao primeiro, pelo que a resistência ôhmica é normalmente identificada como resistência da solução.

A resistência à transferência de carga traduz a componente reacional do sistema e pode ser definida como a resistência à adição ou remoção dos elétrons.

$$R_{tc} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_E \quad (10)$$

podendo ser relacionada com a constante cinética K_{sh} , os coeficientes α e β e as concentrações $\bar{C}_O$ e reduzida $\bar{C}_R$ através de expressões como a seguinte:

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 K_{sh}} \frac{1}{\alpha \bar{C}_R e^{\alpha\eta} + \beta \bar{C}_O e^{-\beta\eta}} \quad (11)$$

A passagem de corrente far-se-á através da condução iônica na solução (R_Ω) e, no eletrodo, dependendo da frequência através da dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica, formada devido à separação de cargas nos dois lados da interface metal – eletrólito, comporta-se como um condensador de placas paralelas, permitindo através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de corrente de forma descontínua (corrente não – faradáica). A capacidade da dupla camada elétrica (C_{dl} do inglês *double layer*) depende da sua espessura, da concentração iônica e da constante dielétrica do meio. É importante salientar que na dupla camada elétrica não ocorre a linearidade entre carga e potencial como num condensador.

5.1.2 Linearidade, causalidade e estabilidade

São várias as informações que podem ser obtidas de um espectro de impedância, como propriedades dos materiais (constante dielétrica, concentração de equilíbrio de espécies carregadas, etc), propriedades da interface eletrodo/solução (capacitância da região interfacial, constante de velocidade de processos de adsorção, etc), caracterização de filmes de óxidos (estabilidade, resistência à corrosão, tipo de óxido, etc), entre outras. Desse modo, uma simples inspeção dos dados de impedância eletroquímica não revela necessariamente se os dados são válidos ou foram distorcidos por algum artefato experimental. No entanto, se o sistema obedecer às condições fundamentais de linearidade, causalidade e estabilidade, seguramente os dados de impedância serão decorrentes do experimento realizado em sinal AC e não de condições espúrias ao sistema.

A primeira condição fundamental é a manutenção da linearidade da resposta com o tempo do processo eletroquímico em estudo. Experimentalmente, pode-se manter a linearidade empregando sinais de pequena amplitude (10 - 100 mV), isto para que o sistema permaneça inalterado eletroquimicamente. É importante também, que a resposta seja exatamente referente à perturbação, ou seja, um único estímulo deve corresponder a uma única resposta do sistema (causalidade). O sistema deve ser estável no tempo, isto é, não deve variar as suas propriedades físico - química durante o tempo de aquisição dos dados (estabilidade). Desta maneira, se o sistema obedece às condições fundamentais, os resultados e dados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica possuem alta credibilidade.

Um caso particular, em que as condições de linearidade, estabilidade e mesmo causalidade são violadas acontece com certas ligas de Al, como por exemplo, a liga AA7075, em soluções de Cl^- . Em situações de arejamento natural, o potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} \sim -780$ mV vs ECS) situa-se muito próximo do seu potencial de ruptura, bastando uma pequena polarização no sentido anódico para iniciar o processo de formação de pites, como pode ser observado na curva de polarização da **Figura 12**.

Figura 12. Curva de polarização para o Al 7075-T6 em solução desarejada de NaCl (0,5 M)
Fonte - Mansfeld e Fernandes (1993)

Desse modo, ao efetuar-se uma medida de impedância, mesmo com amplitudes da ordem de 10 mV, o ramo anódico da perturbação leva à nucleação de pites que, uma vez formados, evoluem espontaneamente, levando a um aumento da corrente que deixa de ser função do sinal aplicado. Nesse caso, a impedância medida já não resulta da razão entre dois sinais senoidais, surgindo um “loop” indutivo no diagrama de Nyquist, vide **Figura 13**.

Esse problema detectado por Mansfeld e Fernandes (1993), pode ser contornado utilizando para o sinal contínuo de polarização um valor ligeiramente inferior ao potencial de corrosão (ex. $E_{corr} = -20$ mV), que permite efetuar toda a medição de impedâncias sem atingir o potencial de ruptura, como mostra a **Figura 13**.

Figura 13. Espectro de Impedância e registro corrente – tempo para a liga de Al 7075-T6 em NaCl (0,5M) arejamento natural
Fonte - Mansfeld e Fernandes (1993)

5.1.3 Circuitos equivalentes típicos do Al

A maioria dos trabalhos publicados envolvendo EIE à corrosão do Al refere-se a estudos em alumínio anodizado¹. Cada um dos modelos apresentados pretende ajustar-se aos dados experimentais recolhidos pelo seu autor e, simultaneamente, relacionar-se com a estrutura física do sistema.

Segundo Jüttner o modelo mais simples para o Al não anodizado corresponde a uma superfície completamente coberta com uma película de óxidos (JÜTTNER, 1990), observando-se apenas a contribuição da resistência da solução (R_{Ω}) e de uma rede RC em paralelo, correspondente à capacidade C_{ox} e à resistência R_{ox} do filme, vide **Figura 14**.

Figura 14. Modelo de interface e circuito equivalente para um metal completamente coberto por um filme passivo

Fonte – Adaptado de Jüttner (1990)

A ocorrência de corrosão por pites leva ao aumento da complexidade dos circuitos equivalentes, que passam a incluir uma contribuição referente aos processos localizados nas áreas afetadas. Em geral, esses circuitos apresentam duas redes em paralelo, uma relativa às áreas com pites e outra à fração ainda intacta do filme passivo.

¹ Anodização é um processo de passivação eletrolítico utilizado largamente para proteger e decorar peças de alumínio. Neste processo eletrolítico a passagem de corrente elétrica através das peças imersas em soluções apropriadas resulta na formação de uma camada de óxido cristalino, duro e uniforme. A anodização protege as peças contra corrosão, proporciona melhor aderência de pinturas e torna as peças visualmente mais bonitas. Embora outros metais como, por exemplo, titânio, zinco, magnésio, nióbio e tântalo também possam ser anodizados, a aplicação mais comum deste processo é em peças de alumínio.

Schüller; Taylor e Hajcsar (1992) propuseram um modelo que reflete as várias contribuições individuais na construção do circuito equivalente, vide **Figura 15**.

Figura 15. Modelo de interface e circuito equivalente para a corrosão por pites do alumínio
Fonte – Adaptado de Schüller, Taylor e Hajcsar (1992)

Nesse modelo, relativo a um filme passivo em que a área ocupada pelos pites corresponde a uma fração θ da área total, a contribuição da área passiva é traduzida por uma rede RC referente aos processos interfaciais (reação de transferência de carga e condução através da dupla camada elétrica) em série com outra rede RC correspondente ao filme de óxido. Por outro lado, a área de pites é representada por uma rede RC referente ao processo interfacial (com valores R'_{tc} e C'_{dl} independentes dos processos observados na área passiva) e uma resistência R'_{Ω} correspondente à queda ôhmica ao longo do próprio pite. Assim, obtém-se o circuito representado na **Figura 15**, em que as duas contribuições são ponderadas pelo parâmetro θ . Dadas as elevadas resistências normalmente envolvidas nos processos que ocorrem na zona passiva, pode optar-se por uma representação simplificada do circuito anterior, em que desaparecem R_{ox} e R_{tc} , obtendo-se o circuito da **Figura 16**.

Figura 16. Circuito equivalente simplificado para corrosão por pites do alumínio
Fonte – Adaptado de Kending e Mansfeld (1982)

5.2 Técnica de mapeamento de potencial - Sonda Kelvin (*Scanning Kelvin Probe – SKP*)

A técnica de mapeamento de potencial foi utilizada na identificação de regiões anódicas e catódicas das ligas de Al e Al-Li. A técnica de mapeamento de potencial baseia-se um capacitor vibrante que mede a diferença da função trabalho ou, para os não metais, o potencial de superfície. A função trabalho é um indicativo extremamente sensível das condições de superfície, imperfeições da camada de óxido, contaminação em massa etc. O princípio de operação da Sonda Kelvin é apresentado na **Figura 17**, a parte esquerda da reflete os componentes envolvidos na medição do potencial, e a parte da direita o circuito de controle eletroquímico. A **Figura 18** apresenta a forma de um mapa de potencial obtida nos ensaios.

Figura 17. Princípio de operação da Sonda Kelvin Probe

Figura 18. Mapa de potencial SKP obtido para a amostra AA7050-T7451

5.3 Eletrodo vibratório de alta resolução/Scanning Vibrating Electrode Technique – SVET

A técnica de SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) que em português pode ser traduzida como Eletrodo Vibratório de Alta Resolução foi utilizada com o objetivo

de estimar as densidades de corrente contínua local gerada por processos de oxidação e redução em superfícies metálicas ativas.

A SVET consiste basicamente num conjunto de dois eletrodos, um funcionando como pseudo-eletrodo de referência estacionário, localizado longe da superfície, e o outro, como indicador que é posicionado junto à superfície. Para aumentar a resolução espacial da técnica utiliza-se um microeletrodo como eletrodo indicador. Uma das limitações iniciais da técnica é a influência do ruído, uma vez que as diferenças de potenciais detectadas são tão pequenas que geralmente ficam dissimuladas no ruído. Para evitar essa limitação, o microeletrodo é feito vibrar por intermédio de um dispositivo piezoelétrico com uma frequência na ordem de $10^2 - 10^3$ Hz. O sinal medido da corrente direta é convertido em corrente alternada, com frequência igual à da vibração do eletrodo, e é analisado num amplificador que rejeita todo o sinal, exceto aquele com frequência de vibração do microeletrodo. Dessa maneira, o ruído é eliminado e a sensibilidade da técnica aumenta significativamente podendo detectar-se variações de corrente na ordem de nanoampéres (CUSTÓDIO, 2010). A **Figura 19** apresenta o mapa de SVET obtido para a amostra AA2198-T851 após 24 h de imersão em solução de 0,05 M NaCl.

Figura 19. Mapa de SVET obtido para a amostra AA2198-T851 após 24 h de imersão em solução de 0,05 M NaCl

Capítulo III - Materiais e métodos

*“Não basta saber, é preciso também
aplicar; não basta querer, é preciso também agir”.*

Goethe

1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram duas ligas de alumínio da série 7XXX com a designação 7081 e 7050, nas condições T73511 e T7451, de aplicação estrutural e duas ligas da série 2XXX com a designação 2198 e 2524, nas condições T851 e T3 para uso em fuselagem. Os materiais foram fornecidos pela EMBRAER, na forma de placas laminadas e extrudada, das quais foram fabricados os corpos de prova para o desenvolvimento de todo o trabalho.

A seguir segue uma breve discussão dos materiais utilizados no presente estudo:

Liga AA2198-T851: liga desenvolvida para fuselagens de aviões. Sua composição química baseia-se principalmente no Cu, com pequenas quantidades de Fe, Si, Cr, Mg, Zn, Zr, Li e Ag. Estudos comparativos demonstram que essa liga pode proporcionar benefícios de até 50% em diferentes propriedades mecânicas. A liga AA2198-T851 apresenta boa resistência à corrosão e bom comportamento térmico a altas temperaturas.

Liga AA2524-T3: possui alta tenacidade e elevada resistência à propagação de trincas por fadiga. Possui um comportamento frente à corrosão bem similar ao da liga AA2024-T3, tão utilizada pela indústria aeronáutica.

Liga AA7081-T73511: produzida em forma de chapa oferece uma resistência superior combinada com maior tenacidade à fratura quando comparada às ligas convencionais da família 7XXX. Com densidade aproximada à das ligas de Al-Li e excelentes propriedades em resistência à fadiga, corrosão, desgaste e soldabilidade são utilizadas em aplicações de estruturas aeronáuticas.

Liga AA7050-T7451: baseada nos elementos; Al, Zn, Mg e Cu foi desenvolvida pela ALCOA em 1970. O zinco e magnésio aumentam a formação de precipitados que levam ao endurecimento por precipitação e o cobre melhora a resistência à corrosão. Além disso, a liga contém zinco, que forma dispersóides Al_3Zn que, no caso, retardam a recristalização. O ferro e o silício são tidos como impurezas, formando fases intermetálicas com o alumínio e outros

elementos ligantes. Ainda, fases remanescentes interdendríticas contendo elementos ligantes, por exemplo, Al_2CuMg e MgSi , podem ser encontradas na forma de partículas constituintes.

Para a realização das análises químicas das ligas em questão foi utilizado um espectrômetro óptico por centelha modelo ARL 3460. Para a análise do Li na liga AA2198-T851, utilizou-se a técnica de espectrometria de plasma (ICP) em um espectrômetro de emissão atômica de plasma marca Varian, modelo Vista MPX. As **Tabelas 1 e 2** apresentam as composições químicas (% em peso) das ligas estudadas. Os valores entre parênteses referem-se a valores nominais especificados pelo fabricante.

Tabela 1. Composição química nominal (% em peso) das ligas da série 7XXX

Elemento	AA7050-T7451	AA7081-T73511
Cu	2,25 (2,0-2,6)	1,69(1,2-1,8)
Li	–	–
Si	0,04 (0,12máx)	0,02 (0,12máx)
Fe	0,05 (0,15máx)	0,04 (0,15)
Mg	1,896 (1,9 – 2,6)	1,935 (1,8-2,2)
Mn	0,01 (0,1máx)	ND (0,25 máx)
Ti	0,03 (0,06máx)	–
Ag	–	–
Zr	0,10 (0,08-0,15)	–
Zn	6,02 (5,7-6,7)	7,24 (6,9 – 7,5)
Cr	0,01 (0,04 máx)	ND (0,04 máx)
Al	Balanço	Balanço

Tabela 2. Composição química nominal (% em peso) das ligas da série 2XXX

Elementos	AA2524-T3	AA2198-T851
Cu	3,84 (4,0-4,5)	3,68 (2,9-3,5)
Li	–	1,01(0,8-1,1)
Si	0,04 (0,06 máx)	0,03 (0,08 máx)
Fe	0,06 (0,12 máx)	0,08 (0,10 máx)
Mg	1,312 (1,2-1,6)	0,305 (0,25- 0,8)
Mn	0,56 (0,45-0,9)	ND (0,1 – 0,5)
Ti	0,029 (0,1 máx)	0,027 (0,10 máx)
Ag	–	ND (0,1-0,5)
Zr	–	0,12 (0,04-0,18)
Zn	0,01 (0,15 máx)	0,01 (0,35 máx)
Cr	ND (0,05 máx)	–
Al	Balanço	Balanço

É importante salientar que todos os elementos analisados estão dentro dos padrões nominais estabelecidos pela norma ASM 4341, relacionada à liga AA7050-T7451. No que diz respeito à liga AA7081-T73511 os valores encontrados estão dentro dos limites estipulados pelo fabricante (Aleris). Alguns elementos como o Mn e o Cr não foram detectados na análise química realizada. Como pode ser visto na **Tabela 2**, os valores encontrados experimentalmente estão dentro dos valores especificados pela norma ASM 4412 para a liga AA2198-T851. Os elementos químicos encontrados estão de acordo com os valores indicados pela norma ASM 4296 para a liga AA2524-T3. O elemento Cu encontra-se ligeiramente superior para ambas as ligas da série 2XXX. Tal fato pode ser explicado pelo uso de técnicas diferentes utilizadas para identificação dos elementos.

2 Microscopia Ótica

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Essa análise microestrutural é importante, pois permite: entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades e ainda prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Para cada uma das amostras foram realizados exames metalográficos em três direções: longitudinal (L), transversal (T) e superfície ou transversal curta (“short tranverse” - ST) utilizando-se de um microscópio óptico Olympus BX60M, com uma câmera digital de alta resolução (5,0 Mpixels). As amostras foram embutidas em resina e polidas em lixa d’água na sequência 240, 360, 400, 600, 800, 1200 e 2400 granas. Os polimentos mecânicos foram realizados com pasta de diamante com granulometrias de 3 e 6 μm . A **Figura 1** apresenta os sentidos de análise conforme corte realizado.

Figura 1. Sentidos de análise do material conforme corte

O ataque metalográfico foi realizado por imersão com reativo de Keller. O tempo de imersão foi de 30 – 45 s. A **Tabela 3** apresenta a composição química do reativo de Keller.

Tabela 3. Composição química do reativo de Keller

HF (48%)	2 ml
HCl concentrado	3 ml
HNO ₃	5 ml
Água destilada	100 ml

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Nessa técnica, um feixe de raios-X

com comprimento de onda conhecido incide na superfície da amostra, e é difratado (interferência construtiva) somente quando certas condições geométricas definidas pela lei de Bragg, que relaciona o ângulo formado entre os raios-X incidentes e a superfície da amostra, o comprimento de ondas e o espaçamento interplanar da amostra, são satisfeitas. A microestrutura das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451, foram caracterizadas via difração de raios-X (radiação $\text{CuK}\alpha$, modo contínuo, modo de digitalização de $0,04^\circ$, detecção limite de peso de 2%, utilizando um equipamento Bruker D8 Descubra).

3 Ensaios de Corrosão

Sete tipos de ensaios de corrosão foram realizados no presente trabalho: potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica em eletrodo de disco rotatório, EIE, SKP, SVET e salt spray. A técnica de espectroscopia de plasma foi utilizada para confirmar alguns resultados obtidos através de EIE. Os ensaios foram realizados em meio de 0,6 M NaCl.

Os ensaios de OCP foram realizados com o objetivo de caracterizar a tendência termodinâmica para a corrosão das ligas de Al. O E_{corr} das amostras foi monitorado durante 10,800 s.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica em eletrodos estáticos foram realizados com o objetivo de avaliar a velocidade de corrosão dos materiais, caracterizar os domínios catódicos, anódicos e passivos assim como os respectivos mecanismos e reações predominantes de cada domínio e ainda o conhecimento da cinética do processo eletroquímico.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados de acordo com a norma padrão ASTM-G61 começando num potencial catódico de $-1,4 - 0,0\text{V}$ utilizando-se um potenciostato/galvanostato GAMRY 600 acoplado a um microcomputador para o controle e processamento dos dados. Para esse ensaio utilizou-se uma célula eletroquímica contendo um único compartimento de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET) constituído das ligas estudadas (AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451) com uma área exposta de $0,38\text{ cm}^2$, contra – eletrodo (CE) de platina (Wire B35M 110 – radiometer analytical) e eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl_{sat} (B20B110 – radiometer analytical). Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

As curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório foram realizadas com a finalidade de oferecer um panorama sobre a cinética eletroquímica em função do potencial e as condições do transporte de massa. Os eletrodos de disco rotatório foram usinados em forma cilíndrica com 6 mm de diâmetro e embutidos em resina epóxi deixando exposta apenas uma superfície plana ($0,283 \text{ cm}^2$). As amostras foram polidas mecanicamente até 2400 mesh em lixas de carvão de silício (SiC). A **Figura 2 (a)** apresenta a forma dos eletrodos utilizados nos ensaios de polarização potenciodinâmica. É possível verificar um fluxo laminar próximo da superfície do eletrodo. A **Figura 2 (b)** apresenta o arranjo experimental utilizado nos ensaios de polarização em eletrodo rotatório.

Inicialmente as medidas de polarização foram feitas a partir de um potencial catódico de -1,4 V, com uma velocidade de varredura de 0,5 mV/s. Entretanto, houve uma variação considerável no pH da solução. Dessa maneira optou-se por realizar os ensaios a partir de um potencial de -0,8 V de forma a minimizar as alterações superficiais possivelmente induzidas por processos de corrosão anódicos. O pH foi medido antes e depois de cada ensaio e não houve variação. As taxas de rotação selecionadas para este estudo foram: 0, 100, 400, 800 e 1200 rpm.

Figura 2. (a) Forma dos eletrodos rotatórios utilizado nos ensaios de polarização potenciodinâmica e (b) arranjo experimental mostrando a célula eletroquímica e os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo

Os ensaios de EIE foram realizados com o objetivo de avaliar as propriedades do filme passivo ou de qualquer outro filme formado na superfície do material. Para isso, utilizou-se do mesmo arranjo experimental da polarização potenciodinâmica em condição estática. Os tempos de imersão adotados foram de 3, 6, 12, 24, 48 e 168 h e o intervalo de frequência 66 kHz-10 mHz com 10 pontos/década. Os ensaios de EIE foram realizados utilizando-se um sinal contínuo de polarização com um valor inferior ao potencial de corrosão ($E_{corr} = -20$ mV), que permitiu efetuar toda a medição de impedâncias sem atingir o potencial de ruptura. O fitting dos dados de EIE foi obtido através do software Zview2.

Ensaio de salt spray foram realizados de acordo com a norma ASTM B117-97, a fim de simular um ambiente marinho. A solução preparada teve um valor de pH de 6,5-7,2 e a temperatura da câmara foi definida para 35 ± 1 °C. As amostras foram colocadas individualmente, paralelas umas às outras, em suporte plástico com um ângulo de recuo de 45° em relação ao eixo vertical a fim de proporcionar uma exposição uniforme à superfície. Após a exposição das amostras na câmara de salt spray, as superfícies das mesmas ficaram cobertas por produtos de corrosão, a saber, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Para a análise da superfície via microscopia ótica, os produtos de corrosão foram removidos com água destilada em ultra-som por um período de 10 min.

Os ensaios de SKP e SVET foram realizados no Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfície (ICEMS) do Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST). Os ensaios de SKP foram conduzidos a uma temperatura de 25 ± 1 °C e umidade relativa de 95%, utilizando-se uma configuração Wicinski-Wicinski GbR. A sonda Kelvin foi calibrada com uma referência de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) e um fator de correção foi adicionado a fim de relacionar os potenciais de eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Após a introdução de cada espécime na câmara de medição, mapas de potenciais de tipicamente 4x4 mm foram obtidos, usando passos em X e Y de 20 µm. Os testes de SVET foram realizados até 24 h de imersão em uma solução de 0,05 M NaCl, usando o sistema Aplicavel Electronics Inc., controlado pelo programa ASET (Sciencewares). Para as medições, as amostras foram colocadas num suporte e as superfícies expostas (um quadrado de 0,6 – 1 mm²) foram delimitadas por um isolante utilizando uma mistura de cera de abelha e colofônia. A aparência visual das áreas expostas foi continuamente avaliada com um sistema de vídeo microscópico com 140 vezes de ampliação. As medições foram realizadas em uma grade (26 x 26) gerando 676 pontos de dados. Os eletrodos utilizados nas medições eram de aço inoxidável e platinizados antes de cada medição. A sonda foi colocada 100 µm acima da superfície, que

vibra perpendicularmente ao plano (Z) e paralelo a superfície da amostra (X). As frequências de vibração da sonda foram 124 Hz (Z) e 325 Hz (X). O passo de medição varia de 26 a 40 μm , dependendo do tamanho da superfície exposta à solução. A morfologia e a composição química da superfície das amostras foram avaliadas via microscopia eletrônica antes e depois dos ensaios de SVET, utilizando um equipamento FEG-SEM JEOL 7001F equipado com um detector de elementos Oxford EDS. A **Figura 3** apresenta o sistema utilizado para os ensaios de SVET.

Figura 3. Descrição do sistema utilizado para os ensaios de SVET

O método de análise quantitativa em água e efluentes por espectroscopia de plasma (procedimento CMQ-LAQ-PE-QI-018) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT foi utilizado para caracterizar as soluções das amostras que apresentaram melhores resultados nos ensaios de EIE, a saber: liga AA2198-T851 e AA7050-T7451. O intuito das medidas foi verificar a quantidade de elementos em mg/mL presentes na solução que foram liberados do material. Para tanto, foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica de plasma ICP (ICP 03), marca Varian, modelo Vista MPX.

4 Ensaios Mecânicos

4.1 Ensaios de Tração

Ensaios de tração foram realizados em ar e à temperatura ambiente em uma máquina EMIC modelo DL10. 000 com extensometria seguindo a norma ASTM E8M (ASTM, 2000) com velocidade de 1 mm/min que corresponde a uma taxa de deformação nominal de $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. As medidas de alongamento foram efetuadas a partir de um comprimento inicial de 25 mm. Os ensaios de tração serviram para quantificar propriedades monotônicas das ligas estudadas, tais como: limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), Limite de Resistência a Tração (LRT) e parâmetros de ductilidade como alongamento final (ϵ) e redução de área (R.A) onde serão posteriormente comparados com a norma específica. A geometria e dimensões dos corpos de prova estão apresentadas na **Figura 4**.

Figura 4. Forma dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração em (a) sheet type e (b) cilíndrico

4.2 Ensaios de Fadiga e Corrosão-Fadiga

Os ensaios de propagação de trinca por fadiga em amplitude constante de carregamento foram realizados para obtenção das curvas da/dN vs. ΔK de acordo com a norma ASTM 647-08 em ar, sob controle de carga, $R (K_{min}/K_{max})$ constante 0,1 aplicado em cada corpo de prova, utilizando uma onda senoidal e frequência de 15 Hz.

Os ensaios tiveram por objetivo o estudo da propagação de trincas e observação dos efeitos deletérios que porventura foram apresentados na taxa de propagação da trinca e, portanto, na vida residual do corpo de prova ou componente. Os dados relativos aos ensaios de fadiga foram armazenados em um microcomputador e posteriormente processados em programas gráficos específicos, de onde os parâmetros da equação de Paris (C e m) para cada razão de carga aplicada foram obtidos.

Os ensaios de propagação de trinca por fadiga foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. Todos os testes foram conduzidos utilizando-se uma máquina servo hidráulica MTS de 250 kN de capacidade. A **Figura 5** ilustra a geometria e dimensões dos corpos de prova que foram utilizados nos ensaios de da/dN vs. ΔK em (a) corpo de prova C(T) e (b) corpo de prova M(T).

Figura 5. Geometria e dimensões dos corpos de prova que serão utilizados no presente trabalho (a) tipo C(T) e (b) tipo M(T)

Fonte - Ruckert (2007)

É importante salientar que todos os corpos de prova foram tirados no sentido T-L e que o módulo de elasticidade usado foi de 72 GPa para todos os materiais.

Ensaio de propagação de trinca por fadiga em meio de névoa salina foram realizados. Para tanto, foi desenvolvido um dispositivo de geração e acondicionamento da atmosfera salina que consiste de um compressor de ar, dispositivo para armazenamento da solução de cloreto de sódio, um nebulizador, tubos de silicone e uma câmara ambiental de acrílico. A **Figura 6 (a)** apresenta o dispositivo utilizado nos ensaios para corpos de prova do tipo M (T) e a **Figura 6 (b)** para corpos de prova do tipo C (T).

Figura 6. (a) Dispositivo do corpo de prova M (T) para ensaio de névoa salina em amplitude constante
Fonte - Chemin (2012)

Figura 6. (b) Dispositivo do corpo de prova C (T) para ensaio de névoa salina em amplitude constante

Os corpos de prova, após serem introduzidos na câmara ambiental, foram selados com silicone nas partes superior e inferior. Somente a região onde ocorreu a propagação de trinca ficou situada dentro da câmara ambiental. A névoa salina criada pelo compressor circula livremente pela câmara e depois é descartada para o ambiente externo. A solução salina utilizada foi de 0,6 M NaCl. A **Figura 7** apresenta a montagem do corpo de prova M (T) para ensaio de névoa salina na MTS.

O crescimento da trinca foi monitorado através da técnica de queda de potencial. O sistema de monitoramento de trinca por queda de potencial fez-se necessário, tendo em vista que é de extrema importância o acompanhamento preciso da mesma em meios corrosivos. Em síntese, o sistema de monitoramento por queda de potencial consiste basicamente em uma fonte de alimentação de corrente contínua, um multímetro de alta precisão, interface de comunicação entre o multímetro e o computador de ensaios e software de aquisição e gerenciamento de dados, vide **Figura 8**.

Figura 7. Montagem do corpo de prova para ensaio de névoa salina na MTS

Figura 8. Diagrama esquemático da técnica da queda do potencial elétrico de corrente contínua (DC)

De acordo com Milan (2006) a utilização desta técnica em meios corrosivos pode envolver algumas precauções especiais. Por exemplo, fuga de corrente do corpo de prova para

o meio corrosivo poderia alterar a eletroquímica de reações e afetar a propagação da trinca. Outro problema eletroquímico que pode ocorrer é a polarização.

De acordo com a norma ASTM – E647 (ASTM, 2000) e ASM (1990), estes não parecem ser problemas práticos, presumivelmente por causa da alta condutividade do metal (entre 10^5 e 10^6 S/cm) em relação ao meio aquoso (10^{-1} a 10^{-6} S/cm), mesmo nas soluções mais eletrolíticas tais como NaCl aquoso. De qualquer forma, estes problemas são praticamente eliminados usando-se uma fonte de corrente de alta qualidade e precisão, onde toda corrente que deixa o terminal “+” retorna ao terminal “-“, e a fuga de corrente e/ou polarização direta do corpo de prova não é possível.

A utilização de correntes altas (>20 A) pode causar aquecimento excessivo do corpo de prova, alterando os valores de voltagem medidos. Conseqüentemente, a corrente deve ser a mais baixa possível o que acarreta uma diminuição dos valores de microvoltagem para um mesmo comprimento de trinca. Desta forma faz-se necessário um multímetro de alta precisão capaz de ler os valores de microvoltagem (MILAN, 2006). Os ensaios de propagação de trinca por fadiga nos corpos de prova da série 7XXX foram realizados utilizando-se a técnica de *compliance*.

4.2.1 Preparação dos corpos de prova

A preparação e a instrumentação dos corpos de prova laboratoriais M(T) foram realizados seguindo os procedimentos escritos por Ruckert (2007):

- Os corpos de prova foram polidos mecanicamente utilizando-se lixas de carbeto de silício com granulometrias de 600 – 2400 mesh;
- Com o auxílio de um riscador tipo paquímetro, riscos espaçados de 1 em 1 mm foram feitos para ambas as direções de propagação da trinca;
- Com o auxílio de um soldador pontual, dois fios de leitura de tensão foram aplicados na direção perpendicular a propagação da trinca. Posteriormente, uma camada de adesivo epóxi e araldite foram empregadas para aumentar a resistência de fixação (ensaios de propagação em névoa salina);
- Dois furos com rosca M3 foram feitos para a fixação dos terminais de entrada e saída de corrente, vindos da fonte DC.

A **Figura 9** mostra o par de garras utilizado nos ensaios de propagação de trinca por fadiga a fim de garantir um maior acoplamento entre o corpo de prova e a máquina de

ensaios. Os isolamentos das garras foram feitos através de um material compósito (fibra de vidro e resina epóxi). Este isolamento tornou-se necessário para evitar fuga de corrente elétrica do equipamento de queda de potencial. As placas de materiais compósitos foram coladas às garras por meio de uma cola de alta resistência ao cisalhamento, a saber: (Scotch-weld Brand 3M – DP 460). A **Figura 10** apresenta o corpo de prova laboratorial M(T) instrumentado para obtenção da curva da/dN vs. ΔK . Os fios (preto e vermelho) são ligados ao potenciostato para que sejam efetuadas as medidas de voltagem. Após a calibração, os instrumentos de queda de potencial são acoplados ao controlador da MTS, o que torna possível adquirir os dados de voltagem da queda de potencial diretamente no controlador da MTS. O equipamento de queda de potencial utilizado é da marca Agilent, modelo 6651A 0-8V/0-50 A e nanovoltímetro modelo 34420A. A **Figura 11** mostra o gráfico da curva de $2a/W$ vs. V/V_r resultante do ensaio de calibração do CP1 da liga AA2198-T851, onde V_r é a tensão de leitura de referência MTS, sem carregamento, e, portanto sem trincamento. A **eq. 1**, polinomial de segundo grau resultante do ajuste do gráfico da **Figura 11** foi utilizada para correlacionar os dados obtidos através dos ensaios de névoa salina.

Figura 9. Par de garras confeccionadas para uso em corpos de prova do tipo M(T) e utilizada nos de propagação de trinca por fadiga em meio de névoa salina

Figura 10. Corpo de prova laboratorial M(T) instrumentado para obtenção da curva da/dN vs. ΔK em meio de névoa salina

Figura 11. Gráfico de $2a/W$ vs. V/V_r que mostra a equação que correlaciona o tamanho de trinca com a tensão padronizada (tensão nominal/tensão de referência)

$$\frac{2a}{W} = -0,00051 \left(\frac{V}{V_r} \right)^2 + 0,1143 \left(\frac{V}{V_r} \right) + 0,104 \quad (1)$$

4.3 Ensaio para determinação do ΔK_0

O procedimento a seguir fornece uma definição operacional para a determinação do fator cíclico de intensidade de tensão *Threshold* (ΔK_0) em um ensaio de propagação de trinca por fadiga. O melhor ajuste é determinado através da regressão da curva da/dN vs. ΔK usando um mínimo de 5 pontos e uma taxa de propagação entre $10^{-9} - 10^{-10}$ m/ciclo. A **Figura 12** apresenta a curva de decréscimo do fator de intensidade de tensão vs. o tamanho da trinca, a . Esse procedimento foi utilizado para a determinação do ΔK_0 . A **Figura 13** apresenta a curva de propagação de trinca por fadiga após ciclos de sobrecarga vs. sobrecarga relativa para duas ligas de Al em vários níveis de tensão.

Figura 12. Típica curva de decréscimo do fator de intensidade de tensão

Fonte – ASTM (2000)

Os requisitos acima foram satisfeitos através da limitação de um gradiente de intensidade de tensão normalizado de acordo com a **eq. 2**:

$$C = \frac{1}{k} \left(\frac{dK}{dN} \right) > -0,08 \text{ mm}^{-1} (-2 \text{ in}^{-1}) \quad (2)$$

Figura 13. Curva de propagação de trinca por fadiga após ciclos de sobrecarga versus sobrecarga relativa para duas ligas de Al em vários níveis de tensão

Fonte – ASTM (2000)

Os ensaios de propagação de trinca por fadiga para a determinação do fator de intensidade de tensão *Threshold* foram realizados com um $\Delta K = 8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $C = -0,078 \text{ mm}^{-1}$.

4.4 Tratamentos de dados ensaios realizados em névoa salina

De acordo com a norma ASTM E 647-08 (ASTM, 2008), o tamanho de trinca de um corpo de prova do tipo M(T) pode ser determinado pela diferença de potencial obtida durante o ensaio segundo o procedimento previamente descrito. A relação entre o tamanho de trinca, a , e a queda de potencial, V , segue abaixo.

$$a = \frac{W}{\pi} \cos^{-1} \left[\frac{\cosh\left(\frac{\pi}{W} x Y_0\right)}{\cosh\left(\frac{V}{V_r} x \cosh^{-1}\left(\frac{\cosh\left(\frac{\pi}{W} x Y_0\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{W} x a_r\right)}\right)\right)} \right] \quad (3)$$

onde

a = tamanho da trinca

a_r = tamanho de referência da trinca

W = largura do corpo de prova

V = Diferença de potencial medida

V_r = Diferença de potencial medida quando tamanho de trinca é a_r

Y_0 = Distância do ponto de onde o potencial está sendo medido e ao plano da trinca.

A relação só é válida se a densidade da corrente for uniforme em alguma seção transversal remota do corpo de prova a partir do plano da trinca e o potencial for medido na linha de centro do corpo de prova transversal ao plano da trinca, conforme **Figura 15**. A exigência de que a densidade de corrente seja uniforme em alguma seção remota a partir do plano da trinca pode ser facilmente atendida ao introduzir a corrente através das extremidades padrão do corpo de prova, com uma distância entre os locais de entrada de corrente de aproximadamente três vezes a largura.

Figura 14. Geometria do corpo de prova M(T) e os locais onde os fios foram conectados

4.4.1 Método incremental polinomial

De acordo com a norma ASTM E 647-08 (ASTM, 2008), para o cálculo de da/dN segundo o método incremental polinomial, é necessária a montagem de um polinômio de segunda ordem com conjuntos sucessivos de $(2n+1)$ dados, onde n é geralmente 1, 2, 3 ou 4. Dessa maneira tem-se:

$$\hat{a}_i = b_0 + b_1 \left(\frac{N_i - C_1}{C_2} \right) + b_2 \left(\frac{N_i - C_1}{C_2} \right)^2 \quad (5)$$

onde

$$-1 \leq \frac{N_i - C_1}{C_2} \leq 1 \quad (6)$$

A variável $\hat{a}_i$ é o tamanho da trinca quando o número de ciclos é igual a N_i . Os parâmetros de regressão b_0 , b_1 e b_2 são calculados pelo método dos mínimos quadrados sobre o intervalo $a_{i-1} \leq a_i \leq a_{i+1}$. $C_1 = \frac{1}{2} (N_{i+1} + N_{i-1})$ e $C_2 = \frac{1}{2} (N_{i+1} - N_{i-1})$.

A variação do fator de intensidade ΔK é calculada da seguinte forma para $R > 0$.

$$\Delta P = P_{max} - P_{min} \quad (7)$$

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B} \sqrt{\frac{\pi \alpha}{2W} \sec \frac{\pi \alpha}{2}} \quad (8)$$

Onde $\alpha = 2a/W$. A taxa de propagação de trinca por fadiga, da/dN vs ΔK é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{a_i} = \frac{b_1}{C_2} + 2b_2 \left(\frac{N_i - C_1}{C_2^2} \right) \quad (9)$$

O método incremental polinomial foi utilizado para obtenção das curvas de propagação de trinca por fadiga, da/dN vs ΔK . Com base neste método e no seu algoritmo descrito pela norma ASTM E647, um programa foi desenvolvido para realizar os cálculos de da/dN vs ΔK . O uso do programa é extremamente simples. A interface inicial do programa pede a localização de um arquivo Excel com os dados de tamanho de trinca versus número de ciclos, vide **Figura 15**.

Figura 15. Interface do programa onde os dados de entrada são inseridos

A leitura do arquivo gera uma planilha de sete colunas, a citar: número referente a cada leitura, tamanho de trinca medido, número de ciclos, tamanho de trinca calculado pela equação de regressão, coeficiente de múltipla correlação M.C.C, variação do fator de intensidade de tensão ΔK e a variação do tamanho de trinca com relação ao número de ciclos, da/dN. A **Figura 16** mostra todos os dados de saída. Os dados correspondem ao CP 2 da liga AA2198-T851.

Gráfico da/Dn x DeltaK

Arquivo Ajuda

dadosSaida

No.	Cycles	A(Meas.)	A(Reg.)	M.C.C.	Delta K	da/dN	-
1	111,543	0,4326006					
2	531,543	0,4342346					
3	19554,13	0,4535149					
4	32118,13	0,4731219	0,4744198	0,9995849	9,009702	2,017637E-06	
5	40194,13	0,492729	0,4921313	0,9997671	9,202662	2,38684E-06	
6	47838,13	0,5120093	0,5115997	0,9997467	9,413778	2,774869E-06	
7	54702,13	0,5316164	0,5319753	0,9996709	9,633928	3,152417E-06	
8	60810,13	0,5512235	0,5516567	0,9999377	9,846079	3,521192E-06	
9	65958,13	0,5705038	0,570185	0,9986406	10,0456	4,054107E-06	
10	70818,13	0,5901109	0,5907847	0,9984022	10,26744	4,428193E-06	
11	75354,13	0,6100448	0,6122239	0,997543	10,49865	4,636806E-06	
12	78174,13	0,6293251	0,6256423	0,9968222	10,64367	4,939007E-06	
13	82674,13	0,6486054	0,6482865	0,9949411	10,88915	5,485031E-06	
14	86982,13	0,6682125	0,6719459	0,9952216	11,147	6,314614E-06	
15	89536,13	0,6878105	0,6933388	0,9985514	11,3146	7,332409E-06	

* - Data violate specimen size requirements

Salvar como arquivo excel

Figura 16. Interface do programa onde os dados de saída são mostrados

Capítulo IV - Resultados e discussão – Parte I

“O cérebro é o maior aparato com o qual nós deparamos”. Ambrose Bierce

1 Análise Microestrutural

A **Figura 1** apresenta uma visão tridimensional da microestrutura da liga AA2198-T851. Como pode ser observado trata-se de uma típica liga de Al laminada com extenso fibramento. Os grãos encontram-se alongados (empanquecados) principalmente na direção L. A microestrutura típica da liga AA2198-T851 é constituída por uma solução sólida de Al, dispersão de precipitados incoerentes contendo Cu e Fe, dispersão de precipitados coerentes T1 (Al_2CuLi), θ' (Al_2Cu) e σ (Al_2LiMg) e semi-coerentes.

Figura 1. Visão tridimensional da microestrutura da liga AA2198-T851

As **Figuras 2 (a)** e **2 (b)** apresentam a microestrutura da liga AA2198-T851 na direção longitudinal observada em microscópio eletrônico de varredura - MEV.

Figura 2. Micrografia da liga AA2198-T851 na direção longitudinal

Alguns dos precipitados incoerentes dispersos na microestrutura foram analisados por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). A média de cinco análises e o espectro de energia característico é apresentada na **Figura 3**.

Figura 3. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes dispersos na microestrutura da liga AA2198- T8511

O elemento Cu promove aumento na resistência mecânica por meio de solução sólida e da precipitação coerente e semi-coerente das fases T1 (Al_2CuLi), θ' (Al_2Cu), ou σ (Al_2LiMg). Estas adições também minimizam a ocorrência de PFZ's próximas aos contornos de grão.

A **Figura 4** apresenta a visão tridimensional da microestrutura da liga AA2524-T3. É possível observar um fibramento maior no plano SL indicando o sentido de laminação da chapa e uma texturização menor nos planos TL-ST, respectivamente.

Figura 4. Visão tridimensional da microestrutura da liga AA2524-T3

A microestrutura da liga AA2524-T3 é constituída por uma solução sólida de Al e dispersão de partículas incoerentes (T1 e T2), vide **Figura 5**.

Figura 5. Micrografia da liga AA2524-T3 mostrando a dispersão de partículas incoerentes.

As partículas incoerentes estão homogeneamente dispersas na microestrutura. Dois tipos foram identificados: um contendo Al, Cu, Mn e Fe (T1) e outro tipo contendo Al, Cu e Mg (T2), vide **Figuras 6 (a) e (b)**.

Figura 6. (a) detalhes das partículas incoerentes do tipo 1 (ricas em Al, Cu, Mn e Fe) e (b) detalhes das partículas incoerentes do tipo 2 (ricas em Al, Cu e Mg)

Alguns dos precipitados incoerentes dispersos na microestrutura foram analisados por meio de EDS. A média de cinco análises e o espectro de energia característico é apresentada nas **Figuras 7 e 8**.

Elemento	% (wt)	% (at)
Al	48,70	67,97
Mn	9,62	6,59
Fe	8,74	5,89
Cu	32,49	19,26

Figura 7. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes T1 dispersos na microestrutura da liga AA2524-T3

Elemento	% (wt)	% (at)
Al	48,70	67,97
Mn	9,62	6,59
Fe	8,74	5,89
Cu	32,49	19,26

Figura 8. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes T2 dispersos na microestrutura da liga AA2524-T3

As **Figuras 9(a)** e **9(b)** apresentam os espectros obtidos via difração de raios-X para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3.

Figura 9. Espectro de raios-X das ligas (a) AA2198-T851 e (b) AA2524-T3

A **Figura 10** apresenta as características microestrutural geral das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451. Dependendo da composição química é possível encontrar diferentes tipos de precipitados dispersos na matriz e nos contornos de grão. É possível observar que o processo de laminação foi muito intenso e que os planos SL e TL apresentam grãos alongados para a liga AA7050-T7451. Através das metalografias é possível observar a presença de pequenas inclusões não-metálicas distribuídas uniformemente em ambos os materiais (pequenos pontos pretos).

Figura 10. Visão tridimensional da microestrutura da liga (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451

A **Figura 11** mostra a micrografia da liga AA7081-T73511 na direção longitudinal. A microestrutura típica da liga é constituída por uma solução sólida de Al, dispersão de precipitados incoerentes contendo Al, Zn e Mg e a dispersão de precipitados semi-coerentes.

Figura 11. Micrografia da liga AA7081-T73511 na direção longitudinal

Alguns dos precipitados incoerentes contendo Al, Mg e Zn foram analisados por meio de EDS. A média de cinco análises e o espectro de energia característico destes precipitados é apresentada na **Figura 12**.

Figura 12. Análises de dispersão de energia em precipitados incoerentes dispersos na microestrutura da liga 7081-T73511

A microestrutura da liga AA7050-T7451 é composta por uma solução sólida de Al e por partículas incoerentes e semi-coerentes que estão homogeneamente dispersas pela microestrutura e são compostas por Al, Fe e Cu (provavelmente $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$). Adicionalmente foram observadas inclusões contendo Al, Si, O, Mg e Na.

As **Figuras 13(a), 13(b) e 13(c)** apresentam as micrografias da liga AA7050-T7451 na direção longitudinal observada via microscopia eletrônica de varredura. Notam-se as partículas incoerentes contendo (Al, Fe e Cu) (b) e as inclusões contendo (Al, Si, O, Mg e Na) (c). Tal resultado indica um precipitado rico em Al, Fe e Cu, possivelmente $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. De acordo com a medida de EDS a inclusão correspondente à **Figura 13 (c)** pode ser classificada como óxido metálico.

Figura 13. (a) Micrografia da liga AA7050-T7451 na direção longitudinal (b) e (c) e detalhe de uma partícula incoerente e uma inclusão

As **Figuras 14(a)** e **14(b)** apresentam os espectros obtidos via difração de raios-X para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451.

Figura 14. Espectro de raios-X das ligas (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451

As ligas do sistema Al-Zn-Cu apresentam o Zn como elemento de liga principal, em teores de Zn entre 1% e 8%. Adições de Mg e Cu e Cr são comuns e resultam em ligas tratáveis termicamente de elevada resistência mecânica. As adições de Zn, Cu e Mg promovem a precipitação coerente e semi-coerente das fases θ' (Al_2Cu) e η' (Zn_2Mg) que são responsáveis pela alta resistência mecânica nestas ligas, vide espectro de DRX nas **Figuras 14 (a) e 14 (b)**.

A literatura evidencia a presença de alguns intermetálicos que podem ser encontrados em ligas de alumínio da série 7xxx: Mg_2Si , MgZn_2 , Al_2Cu , Al_2CuMg , Mg_2Al_3 e $\text{Mg}(\text{AlCu})$ (DAVIS, 1999; GÃO et al., 1998; POLMEAR, 1995; RINGER et al., 2000; WERT, 1981).

2 Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica

A **Figura 15** apresenta as curvas de OCP para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 num período de 600 s, precedentes aos ensaios de polarização potenciodinâmica. A média e o desvio padrão para cada uma das ligas podem ser vistos através da **Tabela 1**. É importante salientar que todos os ensaios foram realizados em triplicata e tiveram boa reprodutibilidade.

Figura 15. Medida de potencial de circuito aberto para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3, período de 600 s

Tabela 1. Dados relativos aos potenciais de corrosão das ligas AA2198-T851 e AA2524-T3

Material	$X_m \pm \delta$
AA2198 T851	$-0,71 \pm 0,0160$
AA2524 T3	$-0,59 \pm 0,0049$

A **Figura 16** apresenta as curvas de OCP para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 num período de 600 s, precedentes aos ensaios de polarização potenciodinâmica. A média e o desvio padrão para cada uma das ligas podem ser vistos através da **Tabela 2**.

Figura 16. Medida de potencial de circuito aberto para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451, período de 600 s**Tabela 2.** Dados relativos aos potenciais de corrosão das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451

Material	$X_m \pm \delta$
AA7081-T73511	$-0,76 \pm 0,0074$
AA7050-T7451	$-0,73 \pm 0,0037$

Os resultados obtidos através das polarizações potenciodinâmicas para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 estão representados nas **Figuras 17 (a) e (b)**.

Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica das ligas (a) AA2198-T851 e (b) AA2524-T3, solução 0,6 M NaCl, taxa de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os resultados obtidos através das polarizações potenciodinâmicas para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 estão representados nos gráficos das **Figuras 18 (a) e 18 (b)**.

Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica das ligas (a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451, solução 0,6 M NaCl, taxa de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Através das curvas de polarização é possível observar o comportamento de um material que sofre corrosão por pites ao E_{corr} . O potencial de corrosão é aquele ao qual a corrente dos processos anódicos iguala a corrente dos processos catódicos. Se a curva de sobretensão anódica é característica de um material passivo (caso do alumínio) e, a um dado potencial, ocorre a nucleação de pites, com o aumento brusco da corrente respectiva, então a intersecção com a curva de sobretensão catódica ocorrerá exatamente a este potencial. Portanto, desse ponto de vista, ao potencial de corrosão ambos os materiais estão a sofrer corrosão por pites.

É possível argumentar, que a liga AA2198-T851 possui um E_{pit} menor que a liga AA2524-T3, indicando pior comportamento à corrosão. Entretanto, o que normalmente interessa é a diferença $E_{pit} - E_{corr}$ (margem de segurança entre o valor de potencial “natural” da amostra e aquele ao qual passará a ocorrer pites) e essa diferença é zero em ambos os casos. Por outro lado, se o i_{corr} for determinado como o valor da corrente catódica na vizinhança do potencial de circuito aberto, então a liga AA2524-T3 apresenta-se maior. De fato, a atividade catódica (corrente catódica) é maior para a liga AA2524-T3, o que pode indicar que esta liga tem mais precipitados atuando como cátodos e, portanto, provocando uma maior corrosão nas zonas limítrofes, vide **Figura 19 (a)**. No que diz respeito às curvas de polarização potenciodinâmica das ligas da série 7XXX, é possível observar que os valores de i_{corr} são similares, indicando que a área ocupada por sítios catódicos é praticamente a mesma, vide **Figura 19 (b)**.

As ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 apresentaram uma diferença insignificante no E_{corr} mostrando uma estabilização logo nos primeiros minutos de ensaio de acordo com os ensaios de OCP. As oscilações que acompanham as medidas possivelmente são devidas a pites que contribuem à descontinuidade do filme. A corrosão por pite é causada pela ação localizada de íons agressivos, na sua maioria Cl^- em um meio no qual o filme passivante não é estável. Nesse contexto, é possível supor que a dependência do potencial com o tempo está vinculada com a variação da razão de áreas coberta/descoberta e/ou catódica/ anódica. Em relação às ligas da série 2XXX, aquilo que se pode ver é a influência do Li. O Li é um metal muito ativo, por isso tende a diminuir os potenciais de circuito aberto. Isso é bom, uma vez que poderia colocar o material um pouco abaixo do potencial de nucleação de pites (embora isso não pareça acontecer nas curvas de polarização potenciodinâmica).

Figura 19. (a) Curva de polarização potenciodinâmica das ligas AA2198-T851 e AA2524-T3, solução 0,6 M NaCl, taxa de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 19. (b) Curva de polarização potenciodinâmica das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451, solução 0,6 M NaCl, taxa de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dessa maneira, em termos de corrosão por pites as 4 ligas de Al têm o mesmo comportamento.

3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

Os resultados de EIE para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451 após 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 168 h de imersão em solução de NaCl (0,6M) estão representados nos diagramas de Bode nas **Figuras 20, 21, 22 e 23**, respectivamente. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e apresentaram boa reprodutibilidade. Dessa maneira, apenas um corpo de prova (CP1) foi escolhido para o ajuste.

Uma análise global do espectro indica a presença de uma película de óxido sobre a matriz metálica, que é responsável por uma constante de tempo em altas frequências. Além disso, uma segunda constante de tempo é evidente em baixas frequências, possivelmente devido a processos de corrosão localizada (MANSFELD; FERNANDES, 1993).

O circuito elétrico mostrado na **Figura 24 (a)** foi proposto para descrever o comportamento desses tipos de materiais. A escolha deste circuito envolveu, inicialmente, uma revisão dos vários modelos propostos na literatura, concluindo-se que nenhum deles, por si só, se pode considerar completo, ou seja, que nenhum inclui todos os processos presentes num filme passivo e nas interfaces que o limitam. Desse modo, e após um estudo dos vários processos envolvidos, e tendo em conta os modelos existentes, chegou-se a um novo circuito equivalente mais completo e que abrange os vários fenômenos presentes na interface metal/filme e na interface filme/solução. Para que esse modelo possa também ser válido na representação de sistemas que sofrem corrosão por pites, incluiu-se também no circuito a representação dos processos que ocorrem durante a propagação de pites.

Figura 20. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga AA2198-T851 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão $t = 3, 6, 9, 12, 24, 48$ e 168 h

Figura 21. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga AA2524-T3 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão $t = 3, 6, 9, 12, 24, 48$ e 168 h

Figura 22. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga 7081-T73511 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão $t = 3, 6, 9, 12, 24, 48$ e 168 h

Figura 23. Representação de Bode dos valores de impedância para a liga 7050-T7451 em solução de NaCl (0,6 M). Tempo de imersão $t = 3, 6, 9, 12, 24, 48$ e 168 h

Neste modelo, relativo a um filme passivo em que a área ocupada pelos pites corresponde a uma fração θ da área total, a contribuição da área passiva é traduzida por uma rede RC referente aos processos interfaciais (reação de transferência de carga e condução através da dupla camada elétrica) em série com outra rede RC correspondente ao filme de óxido. Por outro lado, a área de pites é representada por uma rede RC referente ao processo interfacial (com valores R'_{tc} e C'_{dl} independentes dos processos observados na área passiva) e uma resistência R'_{Ω} correspondente à queda ôhmica ao longo do próprio pite. Assim, obtém-se o circuito representado na **Figura 24 (a)**, em que as duas contribuições são ponderadas pelo parâmetro θ . A Figura 24 (b) apresenta o circuito equivalente usado para o ajuste.

Figura 24. (a) circuito equivalente simplificado para corrosão por pites do alumínio e (b) circuito equivalente usado para o fitting

Fonte – Adaptado de Kending e Mansfeld (1982)

As **Tabelas 3, 4, 5 e 6** apresentam os valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451.

Tabela 3. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA2198-T851

Amostra	Tempo (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R'_e ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AA2198	3	20,77	21,42	2,58	937,60	11,12
	6	21,26	23,82	2,66	781,34	9,28
	9	20,02	24,74	2,76	691,21	12,07
	12	20,07	31,58	2,60	527,63	11,40
	24	20,56	34,65	2,47	716,29	11,62
	48	20,09	45,53	4,04	628,23	14,09
	168	19,53	89,42	3,17	516,18	27,31

Tabela 4. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA2524-T3

Amostra	Tempo (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R'_e ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AA2524	3	20,02	17,66	7,52	109,73	26,57
	6	19,73	29,89	4,40	530,26	33,35
	9	19,61	34,21	2,68	877,90	23,67
	12	19,04	45,26	3,91	722,63	33,78
	24	19,33	45,95	3,81	792,71	36,43
	48	17,65	64,26	3,99	684,44	34,18
	168	17,85	135,60	3,49	1791,78	5,12

Tabela 5. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA7081-T73511

Amostra	Tempo (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R'_e ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AA7081	3	10,77	23,80	8,33	264	43,50
	6	10,97	27,80	7,62	286	39,60
	9	10,75	29,00	6,75	449	28,10
	12	10,82	29,40	7,93	393	26,81
	24	10,90	31,70	6,12	538	29,60
	48	10,60	43,00	4,57	713	16,02
	168	10,21	79,80	3,22	883	13,00

Tabela 6. Valores médios dos parâmetros obtidos através dos ensaios de EIE para a liga AA7050-T7451

Amostra	Tempo (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R'_e ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AA7050	3	19,53	39,90	5,52	264	43,50
	6	18,70	44,08	4,40	363	41,50
	9	20,30	46,90	3,74	503	36,75
	12	18,60	56,00	3,73	586	30,95
	24	19,56	58,00	4,86	625	20,02
	48	19,17	68,40	4,30	656	20,60
	168	18,70	107,00	6,09	400	25,75

Através das **Tabelas 3, 4, 5 e 6** é possível perceber que a resistência da solução (R_e) se mantém mais ou menos constante, o que é de esperar, já que os tempos são curtos, ou seja, não há tempo para modificação da concentração e evaporação da solução e a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência são mantidos constantes.

R'_e é a resistência adicional da solução dentro do pite. De acordo com Oltra e Kedman (1988) a resistência ôhmica dos pites está relacionada com a conformação das linhas de corrente que se dirigem para eles. Em altas frequências a corrente passa através do filme passivo e/ou do pite. Em baixas frequências o filme passivo se comporta como um isolante e o fluxo de corrente fluem apenas por meio dos pites, modificando a geometria das linhas atuais. Esses dois parâmetros têm efeitos antagônicos, o que pode justificar a diminuição inicial de R_e , seguida do seu aumento (no caso da liga AA2198-T851). A evolução dos valores de R'_e com o tempo de imersão é semelhante para as duas ligas de Al da série 7XXX, com exceção do valor obtido para a liga AA7050-T7451 após 168 h. Isso possivelmente se deve à formação de uma camada superficial de produtos de corrosão que bloqueiam parcialmente os pites.

Os valores de R_{ct} são sempre mais elevados para a liga AA7050-T7451, que pode ser considerado como uma indicação de desempenho superior ao processo de corrosão. Assumindo que os valores de transferência intrínseca de carga dentro do pite possam ser semelhantes para as duas ligas, a diferença nos valores ajustados de R_{ct} pode ser atribuído aos diferentes tamanhos/densidades dos pites. Além disso, a redução nos valores de R_{ct} com o tempo de imersão pode ser explicada como o resultado de um aumento na área de pite. É importante salientar, que se registrou um aumento nos valores de R_{ct} para a liga AA7050-T7451 no tempo $t = 168$ h, isso se deve ao fato da formação de uma camada superficial de produtos de corrosão.

Os valores de C_{ox} representam a capacidade elétrica do filme de óxido, correspondente à fórmula $C = \epsilon \epsilon_0 / d$ válida para um condensador de placas paralelas, onde ϵ representa a constante dielétrica do óxido, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a permissividade elétrica no vácuo e d a espessura do óxido. De acordo com Brett, Gomes e Martins (1994) os valores de ϵ está entre 5 e 10. Se tomarmos $\epsilon = 9$ conseguimos uma espessura de óxido muito baixa (0,45nm para t_0 e 0,05 para t_6 para a liga AA2524-T3). Isso se deve ao fato que o óxido formado na superfície do material não é contínuo, já que existem precipitados que não ficam cobertos pelo mesmo. Nesse caso, o C_{ox} aqui ajustado é o resultado de uma associação em paralelo entre a capacidade do óxido (na matriz de alumínio) e a capacidade da dupla camada sobre os precipitados, o que justifica os valores de C_{ox} obtidos.

A C_{ox} teve comportamento similar para ambas as ligas da série 7XXX, ou seja, cresce com o tempo de imersão, podendo indicar um óxido mais poroso devido a dissociação/corrosão e concomitantemente uma queda na resistência, o que sugere um óxido mais compacto e menos protetor. Pode-se notar que os valores obtidos imediatamente após a imersão para a liga AA7050-T7451 são geralmente maiores que os obtidos para a liga AA7081-T73511, indicando comportamento superior ao processo de corrosão.

Segundo Ferreira et al. (2011) o aumento para os valores da capacitância com o tempo de imersão pode ser explicado por duas razões: uma vez que o processo de corrosão se inicia, as áreas corroídas podem ser cobertas por uma nova película de óxido, aumentando a área superficial real ocupada pelo filme e, assim, os valores medidos de capacitância. Num segundo momento, o aumento da capacitância pode estar relacionado com a crescente hidratação da camada de óxido fazendo com que o desempenho à corrosão dos materiais seja diminuído. A migração de íons de Al reage com a água na interface óxido / solução para formar um óxido de alumínio hidratado (OHTSUKA; NOMURA, 1997).

Assumindo que a área de superfície do óxido é mantida quase constante após a imersão e que o mesmo pode ser aplicado à espessura do óxido, o aumento contínuo dos valores de capacitância só pode ser explicado com base na mudança da constante dielétrica. Na verdade, ϵ é conhecido na faixa de 9, no caso de um óxido seco e igual a 40 para uma camada parcialmente hidratada (MARTIN et al., 2005). A tendência para o aumento de capacitância pode então ser relacionada com a hidratação crescente e, assim, com a diminuição do desempenho de corrosão dos materiais. A liga AA7050-T7451 não apresentou uma tendência para os tempos de 24, 48 e 168 h de imersão, indicando que possa haver um selamento dos poros devido à presença de precipitados.

Comparando os resultados obtidos para ambas as ligas da série 2XXX é possível verificar que os valores de C_{dl} tendem aumentar significativamente com o tempo de imersão para a liga AA2524-T3, enquanto que no caso da liga AA2198-T851 a tendência oposta é verificada. O aumento de C_{dl} pode ser devido ao aumento da área por pites e/ou acidificação no interior do pite, que em ambos os casos está relacionada a uma maior atividade de corrosão por pites. Dessa maneira, a liga AA2198-T851 apresenta melhor desempenho no que diz respeito à corrosão por pite quando comparada à liga AA2524-T3. De acordo com Diggle (1972) o fato de o pH interno ser muito baixo promove a adsorção de íons elevando os valores das capacidades. Os valores de C_{dl} apresentam uma tendência crescente com o tempo de imersão para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451. Isso pode novamente ser explicado com base em um aumento da área real, onde os processos de corrosão por pites estão ocorrendo (FERREIRA et al., 2011). A diminuição da C_{dl} para a liga AA7050-T7451 em $t = 168$ h está em concordância com o aumento de R_{ct} já mencionado.

As **Figuras 25 (a) – 25 (d)** apresentam as micrografias obtidas para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 via MEV após ensaios de EIE ($t = 168$ h). Através das micrografias é possível perceber uma dissolução preferencial nas extremidades do precipitado, vide pontos Z3 e Z4 para a liga AA2198-T851 e Z1 para a liga AA2524-T3. As análises de EDS indicaram para ambas as ligas (pontos Z1 e Z2/liga AA2198-T851 e Z2/liga AA2524-T3) uma alta concentração de Al e O, indicando que a superfície do material está coberta por óxido de alumínio, Al_2O_3 e/ou óxido de alumínio hidratado $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. De acordo com Bethencourt et al. (2009) os intermetálicos Al (Cu, Mg) referente à liga AA2198-T851 têm caráter anódico inicialmente, mas por dessalinização seletiva, adquirem propriedades catódicas com respeito à matriz, o que dá origem ao aumento local do pH, efeito responsável pela dissolução do Al em torno destes intermetálicos. O mesmo raciocínio se aplica para o ponto Z1 na liga AA2524-T3.

Figura 25. Micrografias obtidas após os ensaios de EIE. (a) e (c) AA2198-T851, (b) e (d) AA2524-T3

As **Figuras 26 (a), (b), (c) e (d)** apresentam as micrografias obtidas após os ensaios de EIE ($t = 168\text{h}$) para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451. Através das micrografias é possível perceber uma dissolução preferencial nas extremidades do precipitado. Isto está de acordo com o mecanismo de corrosão localizada e o acoplamento galvânico entre o precipitado e os arredores do material base. A corrosão localizada pode ser definida como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Os potenciais de corrosão do precipitado e da matriz metálica determinam qual é o ânodo e qual é o cátodo; ou, em outras palavras, a direção de transferência dos elétrons. Dessa maneira, pode-se dizer que os precipitados se comportam como cátodos e a matriz como ânodo.

Os resultados de EDS para a liga AA7050-T7451 (**Figura 26 (d)**) mostraram a presença de O, Al, Fe, Cu, Mg e Zn. Segundo Andreatta, Terryn e De Witt (2003), os elementos Mg e Zn estão distribuídos na matriz metálica como MgZn_2 (fase η) que são

anódicos, diminuindo o potencial da matriz. O precipitado $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Mg}$ está atuando como cátodo promovendo o acoplamento galvânico e sendo o principal responsável pela dissolução preferencial da matriz metálica. O mesmo se aplica para a liga AA7081-T73511 (**Figura 26 (c)**), como os percentuais de Cu e Fe em sua composição são muito próximos aos da liga AA7050-T7451 a formação de precipitados deve ser similar.

De Wit et al. (2004) identificou por meio de MEV/EDS para a liga AA7349 quatro partículas intermetálicas principais, também de dimensões micrométricas (1 μm - 10 μm), a saber: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al}, \text{Cu})_6(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})$, Mg_2Si e $(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})$. O autor ainda comprovou que para a liga AA7075, as partículas intermetálicas mais abundantes na microestrutura são aquelas que contêm Fe e Cu. De acordo com o autor, as ligas AA7349 e AA7075 apresentam os intermetálicos $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ com composição química similar com uma relação (m/m) de Cu/Fe entre 1,5 e 2,5.

Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) também mencionaram que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ possuem caráter catódico em relação à matriz metálica em meio contendo íons Cl^- . Wloka e Virtanem (2007) estudaram o comportamento eletroquímico e a corrosão das ligas AA7010 e AA7349 e verificaram que os intermetálicos ricos em Mg e Si (Mg_2Si) atuam como anodos em relação à matriz metálica, sendo rapidamente dissolvidos em água. No que diz respeito à liga AA7010, os autores verificaram que as partículas $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ atuam como catodos locais, no qual ocorre a redução preferencial de O_2 dissolvido em água, formando íons OH^- , resultando no aumento do pH local. De acordo com os autores as heterogeneidades na interface matriz/intermetálicos foram prejudiciais ao comportamento contra corrosão.

Pao, Feng e Gill (2000) estudaram a corrosão – fadiga nas ligas AA7075 e AA7050. Segundo o autor, na liga AA7075 três tipos de partículas constituintes foram encontradas. A primeira partícula identificada através das técnicas de CBED e SAD como $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$, que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica com um parâmetro de rede $a = 0,759$, $b = 0,6657$ e $c = 0,8840$ nm. As partículas $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ possuem um maior potencial eletroquímico que a matriz circundante e atua como sendo catodos na presença de água salgada. O segundo tipo de partícula constituinte contém Cu/Mg na forma esférica. Os resultados indicaram que estas partículas provavelmente são Al_2CuMg possuindo um potencial de corrosão mais negativo se comparado com a matriz metálica. A terceira partícula se apresenta em menor quantidade e possui um comportamento eletroquímico neutro frente à matriz metálica. No que diz respeito à liga AA7050, dois tipos de partículas intermetálicas foram encontradas: a primeira foi identificada através de CBED e SAD como tetragonal ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) com um parâmetro de rede

de $a = 0,656$ e $c = 1,500$ nm, tendo um comportamento catódico em relação à matriz metálica. A segunda partícula encontrada contendo Si em sua composição.

Figura 26. Micrografias obtidas após os ensaios de EIE. (a) e (b) liga AA7081-T73511, (c) e (d) liga AA7050-T7451

4 Polarização em eletrodo rotatório

As **Figuras 27 (a) e (b)** apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes velocidades de rotação para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 em solução de 0,6 M de NaCl. É possível perceber através das curvas de polarização potenciodinâmica que as ligas estudadas não apresentaram um patamar de passivação, isto é, não há a formação de um filme passivo de óxido na superfície do metal fazendo com que a densidade de corrente seja constante numa gama de valores de potencial e que a região catódica não foi afetada

pelas rotações. É importante salientar que essas análises foram realizadas somente nas ligas da série 7XXX pelo formato dos corpos de prova.

(a)

(b)

Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmica em eletrodo de disco rotatório das ligas: (a) AA7081-T73511, (b) AA7050-T7451, reunindo as diferentes velocidades de rotação, solução 0,6 M NaCl

Os resultados confirmam que os precipitados atuam como cátodos preferenciais causando o acoplamento galvânico e a dissolução da matriz de Al em torno deles. No início, esses precipitados são anódicos em relação ao metal base. Entretanto, durante o processo de corrosão a quantidade de Cu é aumentada, fazendo com que o potencial dos precipitados se direcione a valores mais positivos, se tornando cátodos em relação ao Al, fazendo com que o metal se dissolva e não mais os precipitados. Isso é um indicativo do efeito catalítico de Al pobre na reação de redução do oxigênio.

A reação de redução do oxigênio é muito complexa, mas de grande importância prática. É a principal reação para dispositivos eletroquímicos de conversão tais como células de combustível (MARKOVIC et al., 2001; OHTSUKA; NOMURA et al., 1997) e uma peça – chave para o entendimento dos mecanismos de corrosão dos metais (KIM et al., 2006).

A reação de redução do oxigênio pode ocorrer por meio de 4 elétrons (**eq.24**), 2 elétrons (**eq. 25**) ou um processo misto, em algum lugar entre estes dois casos limitantes [24].

É importante salientar que as Equações 1 e 2 são fortemente influenciadas pelo potencial e envolvem reações elementares. A reação descrita pela Equação 1 normalmente é controlada por transporte de massa à baixa solubilidade do oxigênio na água. A reação de redução da água (Equação 2) normalmente é controlada por transferência de carga.

Para um melhor entendimento do mecanismo de como as condições de transporte de massa afetam a cinética da região catódica para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451, a densidade de corrente catódica em -0,75 V foi plotada vs. a raiz quadrada da taxa de rotação (frequência angular) para o eletrodo de disco rotatório no gráfico de Levich. De acordo com a literatura (LANDOLT, 2007) a cinética da reação de transporte de massa é controlada quando o limite de densidade de corrente varia linearmente com a raiz da taxa de rotação.

Os valores teóricos da densidade de corrente limite foram determinados através da equação de Levich, Equação 3.

$$|i_l| = 0.62nFc_{B,b}D_B^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (3)$$

aqui $\omega = 2\pi f$ representa a frequência angular em rad/s (f é a frequência em s^{-1}), ν é a velocidade cinemática em cm^2s^{-1} , D_B o coeficiente de difusão em cm^2s^{-1} , $c_{B,b}$ a concentração do bulk em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, F a constante de Faraday em C/eq, e i_l a densidade de corrente limite em $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

De acordo com Landolt (2007) os seguintes valores típicos podem ser assumidos: $n = 2$ e/ou 4 eq/mol, $F = 96485$ C/eq, $C_{O_2} = 2,52 \times 10^{-7}$ mol/cm³, $D_{O_2} = 2,51 \times 10^{-5}$ cm²/s (para o oxigênio em água) e $\nu = 0,01$ cm²/s. Dessa maneira é possível determinar a corrente limite em função da taxa de rotação ω . As **Figuras 28 (a) e (b)** apresentam as curvas de densidade de corrente teórica *versus* as taxas de rotação (frequência angular em rad.s⁻¹) utilizadas neste trabalho.

(a)

(b)

Figura 28. Gráfico de Kouteki – Levich mostrando a densidade de corrente teórica *versus* a frequência angular
(a) AA7081-T73511 e (b) AA7050-T7451

Através da **Figura 28** é possível perceber que a redução do oxigênio devido a 2 elétrons é mais favorecida para ambas as ligas, sugerindo que o transporte de espécies tais como peróxido distantes da superfície do eletrodo torna-se cada vez mais importante. O comportamento de transporte de massa entre as ligas difere para o platô de 100 rpm. Segundo Vieira et al. (2011) essa diferença de comportamento pode ser associada com as diferentes microestruturas obtidas através dos processos de tratamento térmico.

5 SVET e SKP

Os potenciais de circuito aberto após exposição longa em solução de 0,6 M NaCl estão representados na **Tabela 7**. Apesar das diferenças encontradas entre eles, em todos os casos o potencial de circuito aberto corresponde ao potencial de pite das ligas. Através das curvas de polarização potenciodinâmica, gravadas no mesmo meio, é evidente que qualquer aumento do potencial acima do OCP já conduz a um forte aumento na corrente anódica. Assim, após a imersão de qualquer uma destas ligas em solução de NaCl com uma concentração razoável de íons Cl^- , pites são esperados após um intervalo de tempo relativamente curto.

Tabela 7. Potencial de circuito aberto para as ligas de Al em solução de 0,6 M NaCl

Liga	OCP / V (ECS)
AA2524	-0,58
AA2198	-0,72
AA7050	-0,73
AA7081	-0,74

Os mapas típicos de mapeamento de potencial obtidos através da SKP para as ligas de Al estudadas são mostrados nas **Figuras 29 (a), (b), (c) e (d)**. À medida que as amostras foram deixadas em repouso no interior da câmara, durante várias horas e com uma taxa de aquisição bastante lenta, esses mapas já mostraram uma clara diferenciação entre sítios anódicos e catódicos, principalmente relacionada com a atividade característica da matriz de Al e as partículas intermetálicas. É importante ressaltar, que íons Cl^- não foram introduzidos no ambiente de teste da câmara; dessa maneira, pites de corrosão não eram esperados.

Figura 29. Mapas de potencial obtidos via SKP (a) AA2198-T851, (b) AA2524-T3, (c) AA7050-T7451 e (d) AA7081-T73511

A maior parte dos elementos de liga utilizados nas ligas de Al mostram solubilidade muito baixa na matriz, sendo segregadas como precipitados. Dessa maneira, a corrosão das ligas de Al está normalmente relacionada com a distribuição e a composição de tais partículas intermetálicas, tamanho, composição e tipos de processamento. Dependendo da sua composição, alguns desses intermetálicos tornam-se anódicos em relação à matriz, enquanto que outros catódicos. É geralmente aceito, que essas partículas atuam como sítios de iniciação para os processos de corrosão localizada que ocorrem em ligas de Al, devido aos efeitos galvânicos estabelecidos entre as partículas e o meio circundante. Assim, as diferenças de potencial entre as regiões anódicas e catódicas são extremamente importantes para a avaliação das propriedades de corrosão dos materiais. Analisando os parâmetros obtidos através dos mapeamentos de potencial é possível classificar as 4 ligas em termos de sua atividade. Os resultados obtidos através de SKP estão descritos na **Tabela 8**. No entanto, o fato de íons Cl^- não estarem presentes nas medições torna difícil comparar os resultados com o comportamento das ligas em meios contendo cloreto.

Tabela 8. Faixa de potencial obtido através de ensaios de SKP (diferença entre as regiões mais anódicas e mais catódicas)

Elemento	$\Delta E_{SKP} / V$
AA2524	0,32
AA2198	0,40
AA7050	0,12
AA7081	0,24

Os mapas de SVET obtidos para as quatro diferentes ligas de Al desde o início da exposição até o tempo de 24 h em solução de NaCl (0,05 M), bem como as imagens ópticas das respectivas superfícies, até ao final da exposição estão representados na **Figura 30** e **Figura 31**.

Figura 30. Mapas de SVET para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 em solução de 0,05 M NaCl, bem como as respectivas imagens da superfície obtidas via microscopia ótica

Figura 31. Mapas de SVET para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 em solução de 0,05 M NaCl, bem como as respectivas imagens da superfície obtidas via microscopia ótica

A amostra AA2524-T3 começou a desenvolver uma pequena cova, como mostrado no canto superior esquerdo do mapa, mas a sua atividade caiu após 25 minutos de imersão. Ao final da imersão (24 h) a amostra mostrou uma atividade eletroquímica muito pequena. Pelo contrário, a amostra AA2198-T851 tem demonstrado atividade muito baixa, após a imersão em solução de NaCl 0,05 M, tendo o primeiro pite formado depois de 2 h. Este poço manteve-se estável e ativo durante várias horas. Pela décima terceira hora um novo poço se desenvolveu no lado superior direito da amostra. À medida que a atividade deste novo poço aumentou, o primeiro pit perdeu sua força e, por volta de 24 h, quase nenhuma atividade foi

detectada (cor amarela no mapa SVET). A partir das imagens de microscopia ótica de ambas as ligas, é possível perceber que as zonas catódicas desenvolveram uma mancha escura.

A amostra AA7050-T7451 também desenvolveu um poço no início da imersão, mostrando uma forte corrente anódica após 15 min (vide **Figura 31**). Ao final do experimento, duas zonas fortemente corroídas foram observadas, a primeira, ocupando um quarto da parte superior direita e a outra na parte inferior esquerda da amostra. No que diz respeito às microscopias óticas, ficou claro que manchas escuras mostram o comportamento catódico, sendo localizadas em torno de intermetálicos pré-existentes.

A liga AA7081-T73511 sofreu corrosão por pite após 45 min de imersão, mostrando a primeira cova por volta de 1 h. Em seguida, pites continuaram sendo formados na superfície do material. Novamente, a tendência de apenas um pite muito ativo foi observado em cada momento. É importante salientar, que os pites foram mais uniformemente distribuídos sobre a superfície do material se comparado com as ligas anteriores.

A partir dos resultados acima, pode-se concluir que os dois pares de ligas (AA2198-T851 vs. AA2524-T3) e (AA7081-T73511 vs. AA7050-T7451) apresentam diferenças muito pequenas. A partir das gamas de potenciais, SKP, foi observado que a atividade galvânica para as ligas AA2524-T3 e AA7050-T7451 são inferiores. A liga AA2524-T3 também apresentou uma menor atividade eletroquímica global nos testes de SVET. De qualquer modo, a fim de estabelecer uma classificação para a resistência à corrosão das ligas, esses resultados devem ser complementados por dados obtidos através de outras técnicas eletroquímicas, em particular curvas de polarização potenciodinâmica e EIE.

Como mencionado acima, todas as ligas desenvolveram uma mancha escura sobre as áreas catódicas, em torno de intermetálicos pré-existentes. A fim de lançar alguma luz sobre os processos envolvidos, as amostras foram observadas via MEV. Foi dada uma atenção especial aos precipitados característicos das ligas Al-Cu-Mg, já descrito por alguns autores (ANDREATTA; TERRY; DE WITT, 2003; BOAG et al., 2009; BOAG et al., 2010; BOAG et al., 2011; MENG; FRANKEL, 2004). No presente caso, só foram analisados precipitados maiores que 20 μm , que poderiam ser observados nas imagens de microscopia ótica das **Figuras 30 e 31** rodeados pelas áreas escuras. Além disso, esses precipitados são conhecidos por terem um comportamento catódico se comparado com a matriz metálica, promovendo um acoplamento galvânico. Apenas observações do espécime AA7050-T7451 são descritos abaixo.

A partir das observações de EDS para a liga AA7050-T7451, diferentes características foram encontradas. A matriz metálica é composta principalmente de Al com pequenas

concentrações (cerca de 2%) de Mg e Zn. Segundo Andreatta, Terryn e De Witt (2003), os elementos Mg e Zn estão distribuídos na matriz metálica como $MgZn_2$ (fase η) o qual são anódicos, diminuindo o potencial da matriz. O precipitado Al_7Cu_2Mg está atuando como cátodo promovendo o acoplamento galvânico e sendo o principal responsável pela dissolução preferencial da matriz. O mesmo é esperado para a AA7050-T7451, embora nenhuma informação foi encontrada na literatura. Vários tipos de precipitados também pode estar presente, tal como Mg_2Si , $(Al, Cu)_6(Fe, Cu)$ ou o maior Al_7Cu_2Fe , os últimos dois tipos, sendo o mais abundantes.

As micrografias obtidas via MEV e os mapas de concentração de EDS para a liga AA7050-T7451 após a medição SVET são mostrados na **Figura 32**, onde dois intermetálicos do tipo Al_7Cu_2Fe foram encontrados. A partir dos mapas de concentração de EDS nota-se que em comparação com a matriz, estes precipitados são mais ricos em Cu e Fe, e mais pobres em Al. Andreatta, Terryn e De Witt (2003) mediram o potencial Volta dessas partículas, apresentando um valor de aproximadamente 320-480 mV acima da matriz. Boag (BOAG *et al.*, 2010) mediram o potencial de corrosão do intermetálico isolado Al_7Cu_2Fe em meio de solução de 0,1 M NaCl encontrando um valor de (640 mV *vs* ECS), que pode ser comparado com -730 mV para a mostra AA7050-T7451, confirmando o comportamento catódico destas partículas. Assim, a presença catódica de Al_7Cu_2Fe promove o acoplamento galvânico, que conduz à dissolução preferencial da matriz nas extremidades. Isto é claramente observado nos mapas de EDS, o qual mostra um aumento da concentração de oxigênio na vizinhança das partículas intermetálicas, assim como nas micrografias, em que a dissolução preferencial em torno das partículas pode ser observada.

A partir da análise dos resultados, torna-se claro que a corrosão destas ligas procede não só por grandes acontecimentos de caneluras (estrias e/ou sulcos verticais), como aqueles registrados nas experiências SVET, mas também por acoplamento galvânico do intermetálico Al_7Cu_2Fe com a matriz metálica, que conduz à dissolução preferencial em torno das partículas, resultando em um processo de abertura de valas, como descrito para o AA2024-T3 por Boag *et al.* (2010). É importante sublinhar que o acoplamento galvânico não foi completamente registrado pela SVET, uma vez que apenas as correntes catódicas foram detectadas ao longo e na vizinhança dos intermetálicos. Isto pode estar relacionado com a natureza muito localizada do processo e as intensidades relativas das correntes catódica e anódica envolvidas.

Figura 32. Mapas de EDS e micrografia da liga AA7050-T7451 após as medidas de SVET

6 Espectroscopia de plasma

Os resultados analíticos para as ligas AA2198-T851 e AA7050-T7451 estão descritos na **Tabela 9**.

Tabela 9. Resultados de Espectroscopia de plasma para ligas AA2198-T851 e AA7050-T7451

Elemento	AA2198-T851	AA7050-T7451
Al	$5,64 \pm 0,4$	25 ± 2
Cu	<1	<1
Fe	<1	-
Mg	<1	$1,4 \pm 0,1$
Li	$2,6 \pm 0,1$	-
Zn	-	<1
Zr	-	<1

Através da **Tabela 9** é possível perceber que uma grande quantidade de Li e Mg é liberada das amostras AA2198-T851 e AA7050-T7451 para a solução, respectivamente, como já foi mencionado na discussão de resultados de EIE e SVET para a liga AA7050-T7451 os precipitados $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Mg}$ e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ são os principais responsáveis pelo processo de corrosão do material. A quantidade de Mg encontrada da solução pode ser explicada da seguinte maneira: o precipitado $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Mg}$ apresenta um potencial baixo, devido a presença de Mg, tornando-se anódico em relação à matriz de Al, o que leva a uma corrosão seletiva com dissolução de Mg; à medida que o Mg se dissolve, o precipitado fica mais rico em Cu e torna-se mais nobre que a matriz, passando a ser catódico e provocando a corrosão da matriz à sua volta. Desta forma justifica-se o enriquecimento de Mg na solução, sem que o mesmo ocorra aos elementos restantes. A presença de precipitados como T1 e T2 na liga AA2198-T851 fazem uma inversão do mecanismo de corrosão. No início, estes precipitados são anódicos em relação ao metal base (Al), resultando na dissolução deles. Entretanto, durante o processo de corrosão o Li passa a ser preferencialmente corroído aumentando a quantidade de Cu na superfície, o que faz com que o potencial dos precipitados se direcione a valores mais

positivos, se tornando catodos em relação ao Al, fazendo com que o metal se dissolva e não mais os precipitados. Isso justifica a quantidade de Li encontrada na solução analisada e as micrografias obtidas após os ensaios de EIE. As **Figuras 33 (a) e (b)** apresentam as metalografias das ligas AA2198-T851 e AA7050-T7451 após 7 dias de imersão em solução de 0,6 M NaCl.

Figura 33. Metalografias referente aos ensaios de imersão (a) AA2198-T851 e (b) AA7050-T7451

7 Salt Spray

As **Figuras 34, 35, 36 e 37** apresentam a morfologia da superfície das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 após 48 h de exposição em câmara de Salt Spray. Através das figuras é possível perceber uma densidade de pites já após 3 h de exposição. Pela 24ª hora de imersão os pites aumentaram significativamente e, após 48h a superfície tornou-se coberta por uma espessa camada de produtos de corrosão. É sabido que a corrosão por pite tem um forte efeito sobre a vida em fadiga de ligas de alumínio utilizadas em estruturas de aeronaves. A corrosão pode levar à falência acelerada de componentes estruturais em condições carga de fadiga.

Figura 34. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA2198-T851. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X

Figura 35. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA2524-T3. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X

Figura 36. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA7081-T73511. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X

Figura 37. Metalografias referente aos ensaios de salt spray de acordo com a norma ASTM B-117 para a liga AA7050-T7451. (a) 0h, (b) 1h, (c) 3h, (d) 9h, (e) 24h e (f) 48h de exposição. Aumento 100X

Capítulo IV - Resultados e discussão – Parte II

“O que não se compreende não se possui”. Goethe

1. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados com o intuito de obter informações sobre as propriedades mecânicas básicas das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451, à temperatura ambiente com uma velocidade de travessão de 1 mm/min que corresponde uma taxa de deformação de $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A **Tabela 1** apresenta a média e o desvio padrão dos resultados dos 5 ensaios de tração realizados para cada liga, segundo a norma ASTM E8M (2000).

A liga AA2198-T851 (Al-Cu-Li) quando comparada com a sua liga base (AA2524-T3) apresenta limite de escoamento e resistência à tração superior. Cavaliere *et al* (2009) encontraram valores similares aos obtidos neste trabalho para a liga AA2198-T851, a saber: $\sigma_y = 436 \text{ MPa}$, $\sigma_{LRT} = 490 \text{ MPa}$ e $E = 74 \text{ GPa}$. Souza *et al* (2006) também apresentaram resultados bastante similares para a liga AA2524-T3, $\sigma_y = 337 \text{ MPa}$, $\sigma_{LRT} = 445 \text{ MPa}$. A única exceção foi o módulo de elasticidade, $E = 64 \text{ GPa}$. No que diz respeito à liga AA7050-T7451 Rossino (2008) encontrou valores bastante similares ao desse trabalho. O limite de escoamento e o de resistência encontrados por Rossino foram, respectivamente, 454 MPa e 513 MPa. De acordo com os resultados encontrados a liga AA7081-T73511 apresentou propriedades mecânicas ligeiramente inferiores se comparadas com a liga base (AA7050-T7451).

Tabela 1. Resultados dos ensaios de tração para as ligas estudadas. (Moreto, J. A. *et al.*, 2011). Os resultados entre parênteses representam os desvios padrão.

Propriedades	AA2524-T3	AA7050-T7451	AA2198-T851	AA7081-T73511
σ_y (MPa)	340,3 (2,53)	472,3 (3,9)	438,9 (6,7)	459,6 (5,2)
σ_{UTS} (MPa)	445,4 (1,5)	533,6 (9,4)	480,0 (7,3)	516,7 (6,4)
El (%)	19,7 (2,0)	11,8 (0,4)	10,3 (5,0)	9,7 (2,2)
RA	-	35,1 (1,9)	-	45,1 (8,0)
E (GPa)	81 (2,45)	64 (7,03)	69 (1,2)	75 (1,6)

2. Propagação de trinca por fadiga em ar e névoa salina

O limiar da propagação da trinca por fadiga é um valor que depende de diversos fatores: tipo de material, razão de carregamento, R , e as condições do ambiente. Esse valor limiar, ΔK_0 é o valor assintótico de ΔK onde a taxa da/dN tende a zero. Por convenção esse valor da taxa pode ser considerado nulo quando a taxa de crescimento de trinca tiver próximo de 10^{-7} mm/ciclo. Foram realizados 8 ensaios para obtenção de ΔK_0 , sendo dois para cada liga. Os valores de ΔK_0 foram estimados a partir de uma regressão linear da curva da/dN vs ΔK , utilizando no mínimo 5 pontos igualmente espaçados entre as taxas de 10^{-6} e 10^{-7} mm/ciclo de acordo com a norma ASTM E-647.

As **Figuras 1(a), 1(b), 1(c) e 1(d)** apresentam as curvas da/dN vs ΔK para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451 nas regiões I e II. Os valores de ΔK_0 para as ligas da série 2XXX e 7XXX são, respectivamente: 2,77 MPa.m^{1/2}(AA2198), 1,70 MPa.m^{1/2}(AA2524), 2,30 MPa.m^{1/2}(AA7081) e 2,54 MPa.m^{1/2} (AA7050). Dos valores de ΔK_0 é possível perceber que as ligas estudadas têm um comportamento similar uma vez que os valores encontrados estão muito próximos. No que diz respeito, às ligas da série 2XXX nota-se que a liga AA2198-T851 tem um comportamento levemente superior comparado à liga AA2524-T3.

(a)

(b)

(c)

Figura 1. Curva da/dN vs ΔK para obtenção do Threshold das ligas (a) AA2198-T851, (b) AA2524-T3, (c) AA7081-T73511 e (d) AA7050-T7451.

Foram levantadas curvas de propagação de trinca por fadiga da/dN vs ΔK no regime II utilizando uma razão de carregamento de 0,1 na orientação T-L para as ligas da série 2XXX e 7XXX em ar e meio de névoa salina. As Figuras 2 (a), (b) e (c) apresentam uma comparação para as ligas da série 2XXX. As Figuras 3 (a), (b) e (c) apresentam uma comparação para as ligas da série 7XXX. A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros da equação de Paris e Erdogan, obtidos dos ensaios de propagação de trinca por fadiga em ar e meio de névoa salina para as ligas de alumínio estudadas.

Os valores de m representam o coeficiente angular da reta de regressão linear da equação de Paris e Erdogan. A é coeficiente encontrado pela extensão da linha reta para $\Delta K = 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Comparando-se os valores de m obtidos em ar para as ligas da série 2XXX, é possível perceber que a liga AA2198-T851 possui um coeficiente m maior que a liga AA2524-T3, indicando maior velocidade de crescimento de trinca. Todavia, seu coeficiente linear é menor, o que indica uma maior resistência à propagação de trinca. Assim, como resultado final observa-se que essas ligas apresentam o mesmo comportamento em ar e em

névoa, não apresentando diferença significativa entre os valores da taxa de propagação quando considerado um mesmo valor de ΔK .

(a)

(b)

Figura 2. Curva de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs ΔK) para as ligas AA2198-T851 e AA2524-T3 (a) comparação dos resultados em ar e névoa salina para ambas as ligas (b) comparação de resultados para a liga AA2198-T851 e (c) comparação de resultados para a liga AA2524-T3.

(a)

Figura 3. Curva de propagação de trinca por fadiga (da/dN vs ΔK) para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 (a) comparação dos resultados em ar e névoa salina para ambas as ligas (b) comparação de resultados para a liga AA7081-T73511 e (c) comparação de resultados para a liga AA7050-T7451.

As ligas da série 7XXX, quando considerados baixos valores de ΔK , apresentaram um comportamento diferenciado quando ensaiadas em ar e névoa salina. À medida que o valor de ΔK foi sendo aumentado esta diferença foi desaparecendo, sendo que para valores de ΔK acima de $20 \text{ MPa.m}^{1/2}$, o comportamento em névoa salina se assemelha ao do comportamento em ar. Este fenômeno provavelmente pode acontecer por dois motivos:

(1) o meio tem menor tempo para interagir com a frente de propagação e assim acelerar a propagação, isto é, o processo de crescimento de trinca acontece por ação puramente mecânica como o caso do meio ar.

(2) efeito de cunha produzido pelos produtos de corrosão. Embora a trinca esteja completamente aberta no fator de intensidade de tensão máximo, $K_{\text{máx}}$, os produtos de corrosão formados dentro da trinca conduzem ao contato precoce entre as superfícies da trinca, portanto, elevando o fator intensidade de tensão de fechamento da trinca, K_{cl} , vide

Figura 4.

Figura 4. Desenho esquemático do mecanismo induzido pelo efeito dos produtos de corrosão

Fonte – Adaptado de KOMAI (2003)

O aumento da taxa de propagação de trinca por fadiga na presença de íons cloreto provavelmente se deve a dois mecanismos:

(1) competição entre reações de repassivação/dissolução

A película de proteção formada na ponta da trinca é rompida pelas tensões aplicadas fazendo com que o processo de dissolução do metal exposto seja acelerado. As reações de repassivação e dissolução competem e, quando a taxa do primeiro exceder a do último, a dissolução assistida pela tensão é parada. Desta forma, quando as reações de repassivação são predominantes, o processo de corrosão é freado não interferindo nas taxas de propagação de trinca por fadiga, vide **Figura 5**.

Figura 5. Desenho esquemático do mecanismo de tensão – dissolução
Fonte – Adaptado de KOMAI (2003)

(2) mecanismo de fragilização por hidrogênio

O mecanismo de fragilização por hidrogênio é o mais aceito para explicar o aumento na taxa de propagação de trinca por fadiga em ambientes corrosivos para ligas de alumínio de alta resistência. Na presença de íons Cl^- , a camada de óxido é rompida e o pH na ponta da trinca pode ser ácido até mesmo na presença de uma solução neutra, devido à evolução de hidroxícloretos de alumínio, resultando em um pH da ordem de 3. Neste valor de pH, o metal exposto sofre dissolução anódica com a geração de H^+ como reação de redução. A subsequente formação de átomos H e sua absorção pelo metal podem levar à fragilização por hidrogênio. É importante salientar que a fonte de hidrogênio é mantida pela dissolução anódica.

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos dos ensaios de propagação de trinca por fadiga em ar e meio de névoa salina para as ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451.

Amostra	AA2198-T851	AA2524-T3	AA7081-T73511	AA7050-T7451
ar	$y = 2,93x - 7,03$ $R^2 = 0,98$	$y = 2,39x - 6,58$ $R^2 = 0,95$	$y = 3,41x - 7,43$ $R^2 = 0,99$	$y = 3,09x - 7,018$ $R^2 = 0,99$
névoa	$y = 3,43x - 7,53$ $R^2 = 0,98$	$y = 2,33x - 6,34$ $R^2 = 0,99$	$y = 2,83x - 6,64$ $R^2 = 0,99$	$y = 2,61x - 6,351$ $R^2 = 0,99$
<i>m</i> (ar)	2,93	2,39	3,41	3,09
<i>C</i> (ar)	$9,24 \times 10^{-8}$	$2,64 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-8}$	$9,59 \times 10^{-8}$
<i>m</i> (névoa)	3,43	2,33	2,83	2,61
<i>C</i> (névoa)	$2,97 \times 10^{-8}$	$4,56 \times 10^{-7}$	$2,31 \times 10^{-7}$	$4,45 \times 10^{-7}$
Paris (ar)	$da/dN = 9,24 \times 10^{-8}$ $(\Delta K)^{2,93}$	$da/dN = 2,64 \times 10^{-7}$ $(\Delta K)^{2,39}$	$da/dN = 3,69 \times 10^{-8}$ $(\Delta K)^{3,41}$	$da/dN = 9,59 \times 10^{-8}$ $(\Delta K)^{3,09}$
Paris (névoa)	$da/dN = 2,97 \times 10^{-8}$ $(\Delta K)^{3,43}$	$da/dN = 4,56 \times 10^{-7}$ $(\Delta K)^{2,33}$	$da/dN = 2,31 \times 10^{-7}$ $(\Delta K)^{2,83}$	$da/dN = 4,45 \times 10^{-7}$ $(\Delta K)^{2,61}$

As **Figuras 6, 7, 8 e 9** apresentam as superfícies de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de propagação de trinca por fadiga em meio salino analisadas via MEV. As análises foram realizadas em duas posições do corpo de prova (início e fim) revelando a presença de uma camada de óxido ao longo de toda a superfície dos materiais estudados.

A presença da camada de subprodutos de corrosão dificultou uma avaliação precisa do modo de falha, mas pode-se notar que modo de fratura é essencialmente transgranular. A ausência

de fratura intergranular ou de regiões nítidas de clivagem poderia colocar em dúvida a explicação da aceleração da trinca baseada no mecanismo de fragilização por hidrogênio.

Inicialmente as estrias de fadiga não foram observadas devido a um baixo valor de ΔK (aproximadamente $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$); o processo de corrosão permite o crescimento com baixa deformação plástica e acarreta a presença de um filme de óxido que impede uma melhor observação das estrias em fadiga. Na parte final de propagação, ainda que fosse observada grande quantidade de óxido na superfície foi possível observar a formação de estrias, isso devido, a alta deformação plástica, propagação de trinca quase totalmente por ação mecânica sendo o óxido formado posteriormente sobre a superfície de fratura.

No que diz respeito às ligas (AA2198-T851, AA7081-T73511) foi possível perceber uma formação de óxido muito mais discreta se comparada com as ligas (AA2524-T3, AA7050-T7451). É importante salientar que a análise fractográfica corrobora as curvas de propagação de trinca por fadiga. O processo é grandemente auxiliado pela ação do meio para ambas as famílias de ligas de Al.

Dessa forma, pode-se concluir que as ligas da série 2XXX apresentam o mesmo comportamento em ar e névoa salina. No que diz respeito às ligas da série 7XXX foi obtido o mesmo comportamento em ar ou em névoa, ainda que o comportamento em ar se difere do comportamento em névoa.

Figura 6. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA2198-T851 (a) início e (b) final.

Figura 7. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA2524-T3 (a) início e (b) final.

Figura 8. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA7081-T73511 (a) início e (b) final.

Figura 9. Aspecto da superfície de fratura obtida via MEV de uma região da liga AA7050-T7451 (a) início e (b) final.

3 Considerações Finais

Os resultados obtidos estão resumidos a seguir:

- (1) As ligas de Al apresentaram diferentes tipos de precipitados, bem como diferentes morfologias de grãos, dependendo do processamento termomecânico empregado;
- (2) As composições químicas analisadas estão dentro dos padrões estabelecidos pelas normas ou pelos fabricantes;
- (3) As metalografias deixaram evidentes os sentidos de laminação de acordo com o fibramento e alongamento dos grãos;
- (4) Através dos testes de potencial de circuito aberto foi observado que o E_{corr} para a liga AA7081-T73511 foram ligeiramente mais baixos, indicando ser esta mais suscetível ao processo de corrosão;
- (5) As curvas potencial – tempo são influenciadas pela presença do elemento Li no que diz respeito à liga AA2198-T851;
- (6) As curvas de polarização potenciodinâmica e OCP não foram suficientes para prever o comportamento em corrosão das ligas da série 2xxx;
- (7) Os resultados de EIE mostraram que as características localizadas de todas as quatro ligas estão essencialmente relacionadas com a existência de compostos intermetálicos que, devido à sua natureza diferente, podem ser catódicos e/ou anódicos em relação à matriz de Al. Ficou evidente que a liga AA7050-T7451 (base line) apresentou melhor desempenho à corrosão que a liga AA7081-T73511 (liga nova). No entanto, os resultados de EIE para as ligas da série 2XXX, sugeriram que a liga AA2198-T851 (liga nova) tende a apresentar uma maior resistência à corrosão quando comparada com a liga AA2524-T3. Conseqüentemente, nos casos em que o processo de corrosão é o principal parâmetro a ser considerado, a liga AA2198-T851 pode ser substituta da liga AA2524-T3;
- (8) As técnicas de mapeamento de potencial (SKP) e eletrodo vibratório (SVET) foram utilizadas a fim de avaliar o comportamento eletroquímico das quatro ligas de Al. A SKP forneceu uma estimativa da diferença de potencial entre a região mais anódica e mais catódica. No entanto, o diâmetro da agulha usada nestas medições e a resolução lateral obtida, não foram suficientes para distinguir claramente os diferentes tipos de precipitados ou para definir a sua forma. A técnica de SVET permitiu a obtenção de um mapa mais definido, mostrando as correntes que fluem na superfície, permitindo, identificar os locais anódicos e catódicos em cada momento. A partir da evolução dessas correntes locais ao longo da totalidade da duração das medições de SVET, foi possível seguir a sucessão de eventos que

ocorreram e a mudança entre o comportamento anódico e catódico em locais específicos, com poços (sítios anódicos) sendo formados em áreas anteriormente catódicas e vice-versa;

(9) A microscopia de varredura e análise EDS permitiu identificar os compostos intermetálicos que são mais ativos na determinação do comportamento de corrosão dos espécimes. Em particular, o acoplamento galvânico do intermetálico $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ com a matriz metálica é considerado um dos processos mais importantes, levando a um processo de abertura de valas, devido à dissolução preferencial da matriz em torno das partículas;

(10) Os resultados de espectroscopia por plasma permitiram um melhor entendimento dos micromecanismos de corrosão;

(11) Considerando o estágio de propagação de trinca, o ambiente salino aumentou a taxa de crescimento de trinca para um mesmo intervalo de fator de intensidade de tensão.

4 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar ensaios de fechamento de trinca em meio de névoa salina (0,6 M NaCl) nas regiões I e II;
- Investigar a resistência à corrosão localizada das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451 através da técnica de Espectroscopia de Impedância Localizada - LEIS;
- Aprofundar o conhecimento sobre o papel dos intermetálicos na etapa de iniciação da corrosão localizada das ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451;
- Investigar a propagação de trincas por fadiga nas ligas AA2198-T851, AA2524-T3, AA7081-T73511 e AA7050-T7451, com e sem FSW, seja em ar ou névoa salina.

5 REFERÊNCIAS

ALLISON, J.E. (1988). The Measurement of Crack Closure During Fatigue Crack Growth. Fracture Mechanics – Eighteenth Symposium, ASTM-STP 945, ASTM, p. 913-933.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. (1990). **Metals handbook**. 9thed. Ohio: ASM International.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2000). **ASTM E8M**: Standard test methods for tension testing of metallic materials. Philadelphia.

_____. (2008). **ASTM E647**: Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. Philadelphia.

_____. (2011). **ASTM E1820**: Standard test method for measurement of fracture toughness. Philadelphia.

ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. (2003). Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v.45, n.8, p.1733-1746.

ANDERSON, T.L. (1995). **Fracture mechanics fundamentals and applications**. 2nded. Boca Raton: CRC Press. Cap.2.

ASM SPECIALTY Handbook: Aluminum and aluminum alloys in aluminum-lithium alloys. (1993). Ohio: ASM International. p.121.

BACHE, M.R. et al. (2000). Influence of aqueous salt environments on fatigue response of SiCp reinforced aluminium alloys. **Materials Science and Technology**, v.16, n.7/8, p.825-829, July/Aug.

BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, J.L. (1990). **Fundamentals of metal fatigue analysis**. New York: Prentice Hall.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R.G. (2005). Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v.152, n.4, p.B140-B151.

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

BIRNBAUM, H.K. et al. (1997). Hydrogen in aluminum. **Journal of Alloys and Compounds**, v.253, p.260-264, May.

BOAG, A. et al. (2009). How complex is the microstructure of AA2024-T3?. **Corrosion Science**, v.51, n.8, p.1565-1568, Aug.

_____. (2010). Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. **Corrosion Science**, v.52, n.1, p.90-103, Jan.

BOAG, A. et al. (2011). Corrosion of AA2024-T3. Part I: localised corrosion of isolated IM particles. **Corrosion Science**, v.53, n.1, p.17-26, Jan.

BUCHHEIT, R.G. (1995). A Compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. **Journal Electrochemical Society**, v.142, n.11, p.3994-3996, Nov.

BUCHHEIT, R.G. et al. (2001). The Electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in al alloys. **JOM – Journal of the Minerals Metal & Material Society**, v.53, n.7, p.29-36, July.

BUGAEV, V.N.; et al. (1997). Mechanism of hydrogen- induced phase transformations in metals and alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, V.22, N.2/3, p.213-218, Mar.

BRETT, C.M.A.; GOMES, I.A.R.; MARTINS, J.P.S.J. (1994). The Effect of inhibitor anions on the corrosion of aluminium in chloride-containing solutions. **Applied Electrochemistry**, v.24, p.11-58.

BYSTRITSKII, V. et al. (1999). Fatigue properties of 2024-T3, 7075-T6 aluminum alloys modified using plasma-enhanced ion beams. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v.32, n.1, p.47-53.

CALLISTER JR., W.D. (2002). **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Traduzido por S.M.S.Souares. 5.ed. Rio de Janeiro: LCT.

CAVALIERE, P. et al. (2009). 2198 Al-Li plates pined by friction stir welding: mechanical and micro structural behavior. **Material & Designer**, v.30, n.9, p.3622-3631, Oct.

CHAGAS, M.M. (2002). Técnicas de controle e prevenção de corrosão em aeronaves. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6./ CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., Bahia, 2002. **Anais...** Disponível em:<<http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/pdf/cote027.pdf>>. Acesso em: 8 ago. 2011.

CHEMIN, A.E. A. (2012). **Avaliação da propagação de trinca associada à corrosão da liga 7475-T7351 submetida a carregamentos de voos simulados**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

CHEN, G.S. et al. (1996). Transition from pitting to fatigue crack growth –modeling of corrosion fatigue crack nucleation in a 2024-T3 aluminum alloy. **Material Science and Engineering A** – v.219, n.1, p.126-132 Nov.

CHINAGLIA, D.L. et al. (2008). Impedance spectroscopy used in a teaching LAD. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.30, n.4, p.4504, out./dez.

CHRISTODOULOU, L.; FLOWER, H.M. (1980). Hydrogen embrittlement and trapping in Al-6%-Zn-3%-Mg. **Acta Metallurgica**, v.28, n.4, p.481-487.

CRAIG, H.L.; HOOKER, T.W.; HOEPPNER, D.W. (1978). **Corrosion fatigue technology**. Philadelphia: ASTM. p.51. (ASTM-STP-642).

CUSTÓDIO, J.V. (2010). **Estudo de interfaces eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DAVIS, J.R. et al. (Ed.). (1987). **Metals Handbook**. 9thed. Ohio: ASM International. v.13, p.104-122, 583-609.

DECREUS, B.; DESCHAMPS, A.; DONNADIEU, P. (2009). Understanding the mechanical properties of 2198 Al-Li-Cu alloy in relation with the intra-granular and inter-granular precipitate microstructure. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE STRENGTH OF MATERIALS, 15., 2009. (Book Series: journal of physics conference series, v.240, Aug. 2009).

DELAFOSSÉ, D.; MAGNIN, T. (2001). Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. **Engineering Fracture Mechanics**, v.68, n.6, p.697-729, Apr.

DEVEREUX, O.F.; McEVELY, A.J.; STAEBLE, R.W. (1979). **Corrosion fatigue**: chemistry, mechanic, and microstructure. Part VII - aluminum alloys. Houston: NACE International. p.51.

DE WIT, J.H.W. (2004). Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys. **Electrochimica Acta**, v.49, n.17/18, p.2841-2850, July.

DIGLLE, J. (Ed.). (1972). **Oxides and oxide films**. New York: Marcel Dekker. V.1, p.475.

DU, M.L. et al. (1998). Damage of Al 2024 alloy due to sequential exposure to fatigue, corrosion and fatigue. **International Journal of Fatigue**, v.20, n.10, p.743-748, Nov.

ELBER, W. (1970). Fatigue Crack Closure Under Cyclic Tension. **Eng. Fract. Mech.**, v. 2, p. 37-45.

FERREIRA, S.C. et al. (2011). Corrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: influence of the intermetallics volume fraction. **Corrosion Science**, v.53, n.6, p.2058-2065, June.

FONTE, M.A. et al. (2001). The Microstructure and environment influence on fatigue crack growth in 7049 aluminum alloy at different load ratios. **International Journal of Fatigue**, v.23, Supl. S, p.S311-S317, Sept.

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

GINGELL, A.D.B.; KING, J.E. (1997). The Effect of frequency and microstructure on corrosion fatigue crack propagation in high strength aluminum alloys. **Acta Materialia**, v.45, n.9, p.3855-3870, Sept.

GONÇALVES, M. (2010). Desenvolvimentos recentes no segmento de ligas de alumínio aeronáuticas. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DO ALUMÍNIO, 4./SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE RECICLAGEM DE ALUMINIO, 10., 2010, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAL. CD-ROM.

HARLOW, D.G. (2002). Applications of the Frechet distribution function. **International Journal of Materials & Product Technology**, v.17, n.5/6, p.482-495.

HOLLINGSWORTH, E.H.; HUNSICKER, H.Y. (1987). Corrosion of aluminum and aluminum alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metal Handbook**. 9thed. Ohio: ASM International. p.583-609.

HOLLINGSWORTH, E.H.; HUNSICKER, H.Y.; SCHWEITZER, P.A. (1983). Aluminium alloys. In: CORROSION and corrosion protection handbook. Revisado por P.A.Schweitzer. 2nded. Abingdon: Taylor & Francis. p.135-137.

ITOGA, H.; NAKAJIMA, M.; KO, H.N. (2003). Effect of roughness on step - wise S-N characteristics in high strength steel. **International Journal of Fatigue**, v.25, n.5, p.379-385, May.

JÜTTNER, K. (1990). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v.35, p.1501-1508.

KENDIG, M.W.; MANSFELD, F. (1982). AC Electrochemical impedance of a model pit. **Journal of the Electrochemical Society**, v.129, n.8, p.C318-C318.

KIM, Y. et al. (2006). Study of oxygen reduction on stainless steel surfaces and its contribution to acoustic emission recorded during corrosion processes. **Corrosion Science**, v.48, n. 12, p.3945, Dec.

KIRBY, B.R.; BEEVERS, C.J. (1979). Slow fatigue crack growth and threshold behavior in air and vacuum of commercial aluminum-alloys. **Fatigue of Engineering Materials and Structures**, v.1, n.2, p.203.

KOMAI, K. (2003). Corrosion fatigue. In: RITCHIE, R.O.; MURAKAMI, Y. (Ed.). **Comprehensive structural integrity: fracture of materials from nano to macro**. Amsterdam: Elsevier. V.4, p.345-358.

LANDOLT, D. (2007). **Corrosion and surfaces chemistry of metals**. Switzerland: EPFL.

LIN, C.K.; YANG, S.T. (1998). Corrosion fatigue behavior of 7050 aluminum alloys in different tempers. **Engineering Fracture Mechanics**, v.59, n.6, p.779-795, Apr.

LOUTHAN, M.R.; DEXTER, A.H. (1975). Hydrogen embrittlement of 1100 aluminum. **Metallurgical Transactions A – physical metallurgy and materials science**, v.6, n.8, p.1655-1657.

- MANSFELD, F.; FERNANDES, J.C.S. (1993). Impedance Spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. **Corrosion Science**, v.34, n.12, p.2105-2108, Dec.
- MARKOVIC, N. et al. (2001). Oxyern reduction reaction on PT and PT bimetallic surfaces: a selective review. **Fuel Cells**, v.1, n.2, p.105-116, July.
- MARTIN, F.J. et al. (2005). Impedance studies of the passive film on aluminium. **Corrosion Science**, v.47, n.12, p.3187-3201, Dec.
- MIL-S-81733 – Sealing and coating compound – corrosion inhibitive. (1998). Washington: Department of the Navy. (Military Specification).
- MILAN, M.T. (2006). **Propagação de trincas por fadiga em ar e em névoa salina em liga de Al de alta resistência soldada por fricção-mistura (FSW)**. São Carlos. (Relatório Fapesp).
- MILAN, M.T. et al. (2004). **Metais: uma visão objetiva**. São Paulo: Suprema.
- MIRANDA, P.E.V.; SAAVEDRA, A.; PASCUAL, R. (1986). Metallographic characterization of hydrogen-induced surface phenomena in an austenitic stainless steel. **Microstructural Science**, v.13, p.349-359.
- MENG, Q.; FRANKEL, G.S. (2004). Effect of Cu content on corrosion behavior of 7xxx series aluminum alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v.151, n.5, p.B271-B283.
- MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K. (1999). **Mechanical behavior of materials**. New York: Prentice Hall. Cap.7.
- MORETO, J.A. (2008). **Avaliação do desempenho de aços inoxidáveis ferríticos quanto a propriedades mecânicas e oxidação em altas temperaturas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 20085.
- MORETO, J.A. et al. (2011). Corrosion and fatigue behavior of new Al alloys. **Procedia Engineering**, v.10, p.1521-1526.
- OHTSUKA, T.; NOMURA, N. (1997). The Dependence of the optical property of Ti anodic oxide film on its growth rate by ellipsometry. **Corrosion Science**, v.39, n.7, p.1253-1263, July.
- OLTRA, R.; KEDDAM, M. (1988). Application of impedance technique to localized corrosion. **Corrosion Science**, v.28, n.1, p.1-18.
- PAO, P.S.; FENG, C.R.; GILL, S.J. (2000). Corrosion fatigue crack initiation in aluminum alloys 7075 and 7050. **Corrosion**, v.56, n.10, p.1022-1031, Oct.
- PAO, P.S. et al. (2003). Corrosion-fatigue crack growth in friction stir welded Al 7050. **Scripta Materiala**, v.45, n.5, p.605-612, Sept.

PEELER, D.T. (Comprehensive damage management of the af aging fleet: the evolution of anticipate and manage technologies. In: JOINT FAA/DOD/NASA AGING AIRCRAFT CONFERENCE , 6., 2002, San Francisco. **Proceedings...** [S.l.:s.n].

PERNS, T.P.; ALTSTETTER, C.J. (1990). Hydrogen effects in austenitic stainless steels. **Material Science and Engineering A**, v.129, n.1, p.99-107, Oct.

PIRES, R.R. (2002). Melhorias implementadas nas aeronaves visando a diminuição na corrosão ao longo da vida econômica. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6./ CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., Bahia, 2002. **Anais...** [S.l.:s.n.].

PLETCHER, D.; SOTIROPOULOS, S.J. (1993). A Study of cathodic oxygen reduction at platinum using microelectrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.356, n.1/2, p.109-119, Sept.

QUEIROZ, F.M. (2010). **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas.** Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

ROSSINO, L.S. (2008). **Estudo do comportamento em fadiga por fretting da liga al 7050-T7451.** Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

RUCKERT, C.O.F.T. (2007). **Estudo da interferência de carregamento em histórias de vôos simulados na liga de Al aeronáutico SAE – MAS 7475 T7351.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SCAMANS, G.M. (1978). Hydrogen bubbles in embrittled AL-Zn-MG alloys. **Journal of Materials Science**, v.13, n.1, p.27-36.

SCHUELLER, G.R.T.; TAYLOR, S.R.; HAJCSAR, E.E.J. (1992). Evaluation of natural oxides on aluminum in neutral borate electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v.139, n.10, p.2799-2805, Oct.

SOUZA, R.C. et al. (2006). Efeito do estiramento no comportamento em fadiga da liga de Al 2524-T3. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: IPEN.

SPEIDEL, M.O. (1979). Stress corrosion and corrosion fatigue crack growth in aluminum alloys. In: ARUP, H.; PARKINS, R.N. (Ed.). **Stress corrosion research.** Rockville: Sijthoff & Noordhoff. p.117-175.

SURESH, S. (1998). **Fatigue of materials.** 2nded. Boston: Cambridge. p.1-29.

TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. (2003). **Handbook of physical metallurgy and process.** New York: CRC Press. v.1.

VARGEL, C. (2004). **Corrosion of aluminum.** Oxford: Elsevier

VIEIRA, A.C. et al. (2011). Effect of Al_2Cu precipitates size and mass transport on the polarisation behaviour of age-hardened Al-Si-Cu-Mg alloys in 0.05 M NaCl. **Electrochimica Acta**, v.56, n.11, p.3821–3828, Apr.

YANG, Q.; LUO, J.L. (2000). Martensite transformation surface cracking of hydrogen charged and outgassed type 304 stainless steel. **Materials Science And Engineering A**, v.288, n.1, p.75-83, Aug.

WEBSTER, G.A.; AINSWORTH, R.A. (1994). **High temperature component life assessment**. London: Chapman & Hall. p.327.

WLOKA, J.; VIRTANEN, S. (2007). Microstructural effects on the corrosion behavior of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys in an averaged condition. **Journal of the Electrochemical Society**, v.154, n.8, C411-C423, Mar.

Apêndice

Curriculum Vitae

Jéferson Aparecido Moreto

Formação Acadêmica/Titulação

- 2009-2012** Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais.
 Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
 com período sanduíche em Universidade do Minho (Orientador : Prof. Dr. Luis Augusto Marques da Rocha)
TÍTULO: ESTUDO DA CORROSÃO E CORROSÃO-FADIGA EM LIGAS DE Al E Al-Li DE ALTA RESISTÊNCIA PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA
 Orientador: Dr. Waldek Wladimir Bose Filho
 Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - PDEE/FIPAI
- 2007 - 2008** Mestrado em Engenharia.
 Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, Brasil
TÍTULO: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS COM RELAÇÃO À PROPRIEDADES MECÂNICAS E OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.
 Orientador: Dr. Haroldo de Araújo Ponte
 Bolsista: Petrobrás
- 2003 - 2006** Graduação em Física.
 Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil
TÍTULO: OBSERVAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DE CONCEPÇÕES ESPONTÂNEAS EM MECÂNICA APÓS O ENSINO DE FÍSICA NO NÍVEL MÉDIO E SUPERIOR
 Orientador: Dr. Eduardo Vicentini

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. SILVA, C. A., MORETO, J. A., CASTRO, D. B. V., PONTE, H. A (2012). **MECHANICAL PROPERTIES OF ASTM A283 CARBON STEEL SUBJECTED TO THE SULPHIDATION PROCESS.** Journal of ASTM International (Online).
2. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERF, C. O. F. T., ROMAGNOLI, F., MOREIRA, M.F., BENEDUCE, F., BOSE FILHO, W. W (2011). **CORROSION AND FATIGUE BEHAVIOR OF NEW AL ALLOYS.** Procedia Engineering, v.10, pp.1521 – 1526.

3. MORETO, J. A., CASTRO, D. B. V., BUENO, L. O., PONTE, H. A (2011). **EQUIVALENCE BETWEEN HOT TENSILE AND CREEP TESTING FOR KANTHAL AI ALLOY**. REM. Revista Escola de Minas (Impresso). , v.64, p.183 – 188.

4. MOYA, L. M., MORETO, J. A., PONTE, H. A., CRUZ, C. M. G. S (2010). **STUDY OF THE ELETROCHEMICAL COMPORTAMENT (PLATINUM / POLYANILINE / PALLADIUM) MODIFIED ELECTRODE FOR DEVELOPING HYDROGEN SENSOR PERMEATES IN METTALIC STRUCTURES APPLIED IN OIL REFINARIES**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering (Impresso), v.4, pp.776 – 783.

5. COTICA, L. F., MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., PAESANO JUNIOR, A., SANTOS, I. A (2009). **INFLUENCE OF THE ANNEALING ATMOSPHERE ON THE STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF THE MECHANOSYNTHESIZED $(Fe_2O_3)_{0.25} (Al_2O_3)_{0.75}$ SYSTEM**. Journal of Alloys and Compounds, v.467, pp.424- 427.

6. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., CÓTICA, L. F., PAESANO JR, A., SANTOS, I. A., CUNHA, J. B. M (2007). **ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E REFINAMENTO ESTRUTURAL NO SISTEMA CERÂMICO ISOMÓRFICO (alfa- Fe_2O_3)-(alfa- Al_2O_3)**. Cerâmica (São Paulo). Impresso, v.53, pp.999 – 1009.

Artigos aceitos para publicação

1. CASTRO, D. B. V., SGARBI, L., MORETO, J. A., RUCHERF, C. O. F. T., TARPANI, J. R., SPINELLI, D (2012). **FAILURE BY CONTACT FATIGUE IN THE TEETH OF AN INTERMEDIATE PINION SHAFT OF A SHAFTING REDUCER**. Materials Research (São Carlos, Impresso).

Capítulos de livros publicados

1. MALUF, O., MORETO, J. A., ANGELONI, M, COLÓSI, M. A, SANTOS, J. C, BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D. **THERMOMECHANICAL FATIGUE BEHAVIOR OF GRAY CAST IRON GRADES FOR AUTOMOTIVE BRAKE DISC APPLICATIONS**. In: New Trends and Developments in Automotive System Engineering: INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER, 2010, p. 161-175.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). **ANÁLISE DE FALHA POR FRATURA CATASTRÓFICA DE UM TUBO DE CALDEIRA**. In: 66th ABM Congress, São Paulo.

2. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). **ATAQUE CORROSIVO A EQUIPAMENTOS DE UMA PLANTA DE SEPARAÇÃO DE AR**. In: 66th ABM Congress, São Paulo.

3. MALUF, O., SERAPHIN, B. E. M., CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., PORTELA, A. M., GATTI, M. C. A., TARPANI, J. R (2011). **COMPOFUNDIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA LEVE**. In 6th BRAZILIAN CONFERENCE ON MANUFACTURING ENGINEERING. Caxias do Sul.

4. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., ROMAGNOLI, F., MOREIRA, M. F., BENEDUCE, F., BOSE FILHO, W. W (2011). **CORROSION AND FATIGUE BEHAVIOR OF NEW AL ALLOYS**. In: International Conference on the Mechanical behavior of Materials - ICM11.

5. GATTI, M. C. A., FREITAS CORDEIRO, A. J., MORETO, J. A., CASTRO, D. B. V., OLIVEIRA, J., PORTELA, A. M., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DESGASTE DE PARES DE FRICÇÃO METAL/COMPÓSITO DE GRAU AERONÁUTICO**. In 6th BRAZILIAN CONFERENCE ON MANUFACTURING ENGINEERING, Caxias do Sul.

6. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). ***FAILURE ANALYSIS OF A REVERSAL CHAMBER PIPELINE IN A FIRETUBE BOILER***. In 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal.
7. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). ***FAILURE ANALYSIS OF PUMP SHAFT USED IN OIL EXTRACTION PLATFORMS***. In 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Natal.
8. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DAS PALHETAS DE ROTOR DE UMA TURBINA A VAPOR***. In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão.
9. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE TUBOS DE AÇO CARBONO ASTM A 178 - GR UTILIZADOS EM FEIXES TUBULARES***. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, 2010, Fortaleza.
10. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., L. S. ROSSINO, SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE UM TROCADOR DE CALOR UTILIZADO NO***. In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão.
11. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE UMA MOLA HELICOIDAL DE VEÍCULO AUTOMOTIVO***. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, Campos do Jordão.
12. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE UMA PALHETA DE TURBINA X20CrMo13***. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão.
13. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***ANÁLISE DE FALHAS DE ARRUELAS CÔNICAS UTILIZADAS EM TRILHO DE FIXAÇÃO DE BANCOS AUTOMOTIVOS***. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, Fortaleza.
14. GAMBONI, O. C., MORETO, J. A., RUCHERT, C. O. F. T., ROMAGNOLI, F., BOSE FILHO, W. W (2010). ***ANÁLISE ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO DE LIGAS DE Al E Al -Li DE GRAU AERONÁUTICO***. In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão.
15. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., FOFANO, S., MOYA, L. M., BUENO, L. O., PONTE, H. A (2010). ***COMPARATIVE STUDY OF FERRITIC STAINLESS STEELS APPLIED AT HIGH TEMPERATURES***. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, Fortaleza.
16. MALUF, O., SERAPHIM, B. E. H., CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GATTI, M. C. A., TARPANI, J. R (2010). ***COMPOFUNDIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA***. In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão.
17. MORETO, J. A., MALUF, O., TARPANI, J. R., SPINELLI, D., CASTRO, D. B. V., ROSSINO, L (2010). ***ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM PERFIS QUE COMPÕEM A ESTRUTURA GALVANIZADA DE SUSTENTAÇÃO DE CALOR DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA***. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, Fortaleza.
18. MOYA, L. M., MORETO, J. A., CRUZ, C. M. G. S., PONTE, H. A., SANTOS, A (2010). ***ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO SISTEMA PLATINA-POLIANILINA-PALÁDIO PARA PREVENÇÃO E CONTROLE DA CORROSÃO POR HIDROGÊNIO PERMEADO***. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, Fortaleza.
19. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN A SIPHON USED ON THE EXTRACTION OF LIQUID ALUMINUM***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
20. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILAN, M. T

(2010). **FAILURE ANALYSIS IN THE 18 DASH 9 PINION**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

21. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). **FAILURE ANALYSIS IN THE 4 PA5 BEDPLATE**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

22. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). **FAILURE ANALYSIS OF A BUCKET MOTOR SHAFT**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, 2010, Rio de Janeiro.

23. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). **FAILURE ANALYSIS OF A PINION SHAFT USED ON CONTINUOUS ZINC COATING LINE**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

24. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., FERRAZ, C., MILAN, M. T (2010). **FAILURE ANALYSIS OF A SIEVE WITH ECCENTRIC SHAFT TYPE**. In 65th ABM CONGRESS INTERNATIONAL, Rio de Janeiro.

25. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). **FAILURE ANALYSIS OF AN OSCILLATING BELT TABLE WHEEL**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

26. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). **FAILURE ANALYSIS OF TWO CENTRIFUGAL PUMP ROTORS**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

27. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). **FATIGUE CRACK GROWTH SIMULATED FLIGHT STORIES IN AN ALUMINUM ALLOY**. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.

28. MORETO, J. A., BUENO, L. O., FÓFANO, S., SILVA, C. A., PONTE, H. A (2010). **PERFORMANCE ASSESSMENT OF STAINLESS STEELS AT OXIDATION PROCESS**. In: Nace International - Corrosion 2010 Conference & Expo, San Antonio, Texas.

29. MOYA, L. M., MORETO, J. A., PONTE, H. A., CRUZ, C. M. G. S (2009). **STUDY OF THE ELETROCHEMICAL COMPORTAMENT (PLATINUM/POLYANILINE/PALLADIUM) MODIFIED ELECTRODE FOR DEVELOPING HYDROGEN SENSOR PERMEATES IN METTALIC STRUCTURES APPLIED IN OIL REFINARIES**. In 20th International Congress of Mechanical Engineering, Gramado.

30. OLIVEIRA, V. L., MORETO, J. A., SILVA, C. A., PONTE, H. A (2008). **ANÁLISE DA CORROSÃO E EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO CONTENDO H₂S**. In CBECiMat, Porto de Galinhas.

31. MORETO, J. A., OLIVEIRA, V. L., SILVA, C. A., PONTE, H. A., BUENO, L. O, FÓFANO, S (2008). **ANÁLISE MECÂNICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS (A268/TP 446 – APM/LIGA KANTHAL) APLICADOS EM FORNOS DE RADIAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURA**. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, Porto de Galinhas.

32. MORETO, J. A., OLIVEIRA, V. L., SILVA, C. A., PONTE, H. A (2008). **MECHANICAL ANALYSIS OF FERRITIC STAINLESS STEEL APPLIED AT HIGH TEMPERATURE RADIATION**. In Rio Oil and Gas Conference, Rio de Janeiro.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2011). **ATAQUE CORROSIVO A EQUIPAMENTOS DE UMA PLANTA DE SEPARAÇÃO DE AR**. In 66th ABM Congress, São Paulo.

2. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., MARINO, C. E. B., VIEIRA, C. A., MOREIRA, M. F., BOSE FILHO, W. W., ROCHA, L. A (2011). ***CORROSION BEHAVIOR OF Al AND Al - Li ALLOYS IN AIRCRAFT MATERIALS***. In: 6^{as} Jornadas de Corrosão e Protecção dos Materiais, Lisboa.
3. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., VIEIRA, C. A., ROMAGNOLI, F., ROCHA, L. A (2011). ***ELECTROCHEMICAL STUDY OF ALUMINUM AND ALUMINUM - LITHIUM ALLOYS FOR THE AEROSPACE INDUSTRY***. In European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Montpellier.
4. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., BISANHA, L., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***ESTUDO ELETROQUÍMICO DE LIGAS DE Al E Al - Li DE ALTA RESISTÊNCIA PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA***. In: Simpósio de Ciência e Engenharia dos Materiais - SICEM, São Carlos.
5. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN A SIPHON USED ON THE EXTRACTION OF LIQUID ALUMINUM***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
6. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN THE 18 DASH 9 PINION***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
7. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN THE 4 PA5 BEDPLATE***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
8. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF A BUCKET MOTOR SHAFT***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
9. Castro, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF A PINION SHAFT USED ON CONTINUOUS ZINC-COATING LINE***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
10. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF A SIEVE WITH ECCENTRIC SHAFT TYPE***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
11. MALUF, O., MORETO, J. A., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF AN OSCILLATING BELT TABLE WHEEL***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
12. CASTRO, D. B. V., MORETO, J. A., SGARBI, L., MALUF, O., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF TWO CENTRIFUGAL PUMP ROTORS***. In: 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, Rio de Janeiro.
13. GAMBONI, O. C., MORETO, J. A., ROMAGNOLI, F., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W. ***FATIGUE BEHAVIOR IN AL ALLOYS AFTER SPECIMENS PRE-CORRODED IN NaCl SOLUTION***. In IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto.
14. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***FATIGUE CRACK GROWTH SIMULATED FLIGHT STORIES IN AN ALUMINUM ALLOY***. In 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, 2010, Rio de Janeiro.
15. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., ROMAGNOLI, F., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***MICROSTRUCTURAL STUDY OF ALUMINUM AND ALUMINUM- LITHIUM ALLOYS IN AEROSPACE INDUSTRY***. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, Campos do Jordão.
16. GAMBONI, O. C., MORETO, J. A., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***NUCLEAÇÃO DE TRINCA POR FADIGA EM LIGAS DE Al-Li APÓS CONDICIONAMENTO EM NÉVOA SALINA***. In Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - SICEM, São Carlos.

17. GAMBONI, O. C., MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W (2009). **ESTUDO DO FENÔMENO DE CORROSÃO FADIGA EM LIGAS DE Al DE APLICAÇÃO AERONÁUTICA**. In Simpósio de Ciência e Engenharia dos Materiais - SICEM, São Carlos.
18. MALUF, O., MORETO, J. A., TARPANI, J. R (2009). **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA DE LIGAS DE Al DISPERSAS DE SiC PARA APLICAÇÃO AUTOMOTIVA**. In Simpósio de Ciência e Engenharia dos Materiais - SICEM, São Carlos.
19. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., BOSE FILHO, W. W (2009). **PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA EM AR E SOLUÇÃO SALINA EM LIGAS DE AL E AL – Li DE ALTA RESISTÊNCIA PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA**. In Simpósio de Ciência e Engenharia dos Materiais - SICEM, São Carlos.
20. VARAVALLO, R., MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W (2009). **RESISTÊNCIA À FADIGA EM ALTAS TEMPERATURAS DAS SUPERLIGAS MAR-M247 E MAR-M247(NB)**. In Simpósio de Ciência e Engenharia dos Materiais - SICEM, São Carlos.
21. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A., COTICA, L. F (2006). **ANÁLISE ESTRUTURAL DO SISTEMA $(Fe_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ VIA REFINAMENTO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PELO MÉTODO DE RIETVELD**. In XIII SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E I JORNADA PARANAENSE DE GRUPOS PET, Guarapuava.
22. CÓTICA, L. F., MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A (2006). **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SISTEMA $(Fe_2O_3)_x(Mn_2O_3)_{1-x}$ SUBMETIDO À MOAGEM DE ALTA ENERGIA**. In: VXIII SEMINÁRIO DE PESQUISA XIII SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E I JORNADA PARANAENSE DE GRUPOS PET, Guarapuava.
23. MORETO, J. A (2006). **O "ABANDONO" DA UNIVERSALIDADE EM FAVOR DA RELATIVIDADE DO ESPAÇO-TEMPO SEGUNDO ALBERT**. In II CONIFIL, Guarapuava.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. SZMOSKI, R. M., MORETO, J. A., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A., COTICA, L. F (2007). **STRUCTURAL REFINEMENT OF THE HIGH ENERGY BALL MILL $(Fe_2O_3)_x-(Mn_2O_3)_{1-x}$** . In Latin American Workshop on Applications of Powder Diffraction, Campinas.
2. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A., CÓTICA, L. F (2007). **STRUCTURAL STUDIES IN THE α - Al_2O_3 α - Fe_2O_3 MAGNETOELECTRIC MATERIALS**. In Latin American Workshop on Applications of Powder Diffraction, Campinas.
3. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A., CÓTICA, L. F (2006). **REFINAMENTO ESTRUTURAL NO SISTEMA HEMATITA-ALUMINA VIA MÉTODO DE RIETVELD**. In Encontro anual de Iniciação científica, Ponta Grossa.
4. SZMOSKI, R. M., MORETO, J. A., SANTOS, I. A., PAESANO JUNIOR, A., COTICA, L. F (2006). **STRUCTURAL REFINEMENT IN THE $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ FERROELECTROMAGNETIC MATERIALS**. In V Encontro da SBPMAT, Brazilian MRS Meeting, Florianópolis.

Apresentação de Trabalho

1. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., MARINO, C. E. B., VIEIRA, C. A., MOREIRA, M. F., BOSE FILHO, W. W., ROCHA, L. A (2011). **CORROSION BEHAVIOR OF Al AND Al - Li ALLOYS IN AIRCRAFT MATERIALS**.
2. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., ROMAGNOLI, F., MOREIRA, M. F., BENEDUCE, F., BOSE FILHO, W. W (2011). **CORROSION FATIGUE AND FATIGUE BEHAVIOR OF NEW Al ALLOYS**.

3. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., VIEIRA, C. A., ROMAGNOLI, F., ROCHA, L. A (2011). ***ELECTROCHEMICAL STUDY OF ALUMINUM AND ALUMINUM - LITHIUM ALLOYS FOR THE AEROSPACE INDUSTRY.***
4. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE TUBOS DE AÇO CARBONO ASTM A178-Gr UTILIZADOS EM FEIXES TUBULARES.***
5. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D. ***ANÁLISE DE FALHA DE UMA MOLA HELICOIDAL DE VEÍCULO AUTOMOTIVO.***
6. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D (2010). ***ANÁLISE DE FALHA DE UMA PALHETA DE TURBINA X20CrMo13.***
7. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***ANÁLISE DE FALHAS DE ARRUELAS CÔNICAS UTILIZADAS EM TRILHO DE FIXAÇÃO DE BANCOS AUTOMOTIVOS.***
8. MORETO, J. A., MALUF, O., SGARBI, L., VILLARINO, D., SPINELLI, D., TARPANI, J. R (2010). ***ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM PERFIS QUE COMPÕEM A ESTRUTURA GALVANIZADA DE SUSTENTAÇÃO DE CALOR DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA.***
9. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., BISANHA, L., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***ESTUDO ELETROQUÍMICO DE LIGAS DE AL E AL - LI DE ALTA RESISTÊNCIA PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA.***
10. MORETO, J. A., MALUF, O., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILNAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN THE Z 18 DASH 9 PINION.***
11. MORETO, J. A., MALUF, O., RIOFANO MUÑOZ, R. M., MOUTINHO, J., VALFRÉ, J., MILNAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS IN THE 4 PA5 BEDPLATE.***
12. MORETO, J. A., MALUF, O., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF A BUCKET MOTOR SHAFT.***
13. MORETO, J. A., MALUF, O., RIOFANO MUÑOZ, R. M., FERRAZ, C., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF A SIEVE WITH ECCENTRIC SHAFT TYPE.***
14. MORETO, J. A., MALUF, O., RIOFANO MUÑOZ, R. M., VALFRÉ, J., MILAN, M. T (2010). ***FAILURE ANALYSIS OF AN OSCILLATING BELT TABLE WHEEL.***
15. MORETO, J. A., BOSE FILHO, W. W., SPINELLI, D., RUCHERT, C. O. F. T (2010). ***FATIGUE CRACK GROWTH IN SIMULATED FLIGHT STORIES IN AN ALUMINUM ALLOY.***
16. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., ROMAGNOLI, F., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***MICROSTRUCTURAL STUDY OF ALUMINUM AND ALUMINUM- LITHIUM ALLOYS IN AEROSPACE INDUSTRY,***
17. MORETO, J. A., BUENO, L. O., SILVA, C. A., FÓFANO, S., PONTE, H. A (2010). ***PERFORMANCE ASSESSMENT OF STAINLESS STEELS AT OXIDATION PROCESS.***
18. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., BISANHA, L., RUCHERT, C. O. F. T., BOSE FILHO, W. W (2010). ***PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA EM AR E SOLUÇÃO SALINA EM LIGAS DE AL E AL-LI DE GRAU AERONÁUTICO.***
19. MORETO, J. A., SILVA, C. A., MOYA, L. M., GAMBONI, O. C., FOFANO, S., BUENO, L. O., PONTE, H. A (2010). ***STUDY OF FERRITIC STAINLESS STEELS APPLIED AT HIGH TEMPERATURES.***
20. MORETO, J. A., SILVA, C. A., BUENO, L. O, PONTE, H. A (2009). ***PERFORMANCE ASSESSMENT OF FERRITIC STAINLESS STEELS AS TO MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION AT HIGH***

TEMPERATURES.

21. MORETO, J. A., GAMBONI, O. C., BOSE FILHO, W. W (2009). **PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA EM AR E SOLUÇÃO SALINA EM LIGAS DE AL E AL – LI DE ALTA RESISTÊNCIA PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA.**

22. MORETO, J. A., OLIVEIRA, V. L., SILVA, C. A., PONTE, H. A., BUENO. L. O (2008). **ANÁLISE MECÂNICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS (A268/Tp 446 – APM/LIGA KANTHAL) APLICADOS EM FORNOS DE RADIAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.**

23. MORETO, J. A (2008). **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS (AISI A268 / Tp 446 e APM - Liga FeCrAl / Kanthal A1) QUANTO A CORROSÃO À ALTAS TEMPERATURAS EM MEIOS CONTENDO ÁCIDO SULFÚDRICO.**

24. MORETO, J. A., OLIVEIRA, V. L., SILVA, C. A., BUENO. L. O., PONTE, H. A (2008). **MECHANICAL ANALYSIS OF FERRITIC STAINLESS STEEL APPLIED AT HIGH TEMPERATURE RADIATION.**

25. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., COTICA, L. F (2006). **ANÁLISE ESTRUTURAL DOS SISTEMAS (α -Al₂O₃)_{0,25} (α -Fe₂O₃)_{0,75} SUBMETIDOS À MOAGEM DE ALTA ENERGIA.**

26. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., COTICA, L. F (2006). **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ÓXIDOS MULTIFERRÓICOS MAGNETOELÉTRICOS.**

27. MORETO, J. A (2006). **OBSERVAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DE CONCEPÇÕES ESPONTÂNEAS EM MECÂNICA APÓS O ENSINO DE FÍSICA NO NÍVEL MÉDIO E SUPERIOR.**

28. MORETO, J. A., SZMOSKI, R. M., PAESANO JUNIOR, A., COTICA, L. F (2006). **STRUCTURAL REFINEMENT IN THE Fe₂O₃ - Al₂O₃ FERROELECTROMAGNETIC MATERIALS.**

Produção Técnica

Trabalhos técnicos

1. MORETO, J. A., PONTE, H. A., FÓFANO, S (2008)
Avaliação do Desempenho de Aços Inoxidáveis Ferríticos com Relação a Propriedades Mecânicas e Oxidação em Altas Temperaturas.

Demais produções técnicas

1. MORETO, J. A.
Template Avaliação Anual CPG-CEM, Universidade de São Paulo - Campus São Carlos, 2010.
(Desenvolvimento de material didático ou instrucional)

Produção artística/cultural

1. MORETO, J. A.
Divulgação curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo - Campus São Carlos, 2010.

Orientações e Supervisões

Orientações e Supervisões concluídas

Trabalhos de conclusão de curso de graduação

1. LAURA ALVES COELHO (2010). **ESTUDO DA CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS AISI 304 E AISI 316.** Curso Tecnologia em Soldagem – Fatec.

2. RAFAELA VIZARIM (2011). *ESTUDO DA PROPAGAÇÃO DE TRINCA POR FADIGA EM LIGAS DE Al e Al - Li DE GRAU AERONÁUTICO EM MEIO AMBIENTE*. Curso Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo.

Iniciação científica

1. SERGIO HENRIQUE FERREIRA (2010). *CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE Al - Li DE GRAU AERONÁUTICO*. Iniciação científica Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo.

2. FILIPPE COSENZA (2010). *DETERMINAÇÃO DO FATOR DE TENACIDADE À FRATURA EM LIGAS DE Al - Li DE GRAU AERONÁUTICO EM CONDIÇÕES AMBIENTES*. Iniciação científica Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo.

3. TAIS FERNANDA ARAÚJO (2010). *ESTUDO DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA EM AR E SOLUÇÃO SALINA DE LIGAS DE Al DA FAMÍLIA 7XXX PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA - PARTE 2*. Iniciação científica Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo.

4. RAUL SOARES GROPPPO (2009). *ESTUDO DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA EM AR E SOLUÇÃO SALINA DE LIGAS DE Al DA FAMÍLIA 7XXX PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA*. Iniciação científica Engenharia Mecatrônica - Universidade de São Paulo.

Eventos

Participação em eventos

1. 1st SÃO CARLOS ADVANCED SCHOOL ON MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING (SANCAS-MSE), 2012.

2. 6^{as} JORNADAS DE CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS, 2011.

3. VI INTERNATIONAL MATERIALS SYMPOSIUM MATERIAIS 2011. XV MEETING OF SPM - SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS, 2011.

4. EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES - EUROMAT, 2011.

5. INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 2010

6. SIMPÓSIO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2010.

7. 65th ABM INTERNATIONAL CONGRESS, 2010.

8. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECiMat, 2010.

9. PALESTRA INSTITUCIONAL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010. .

10. PALESTRA INSTITUCIONAL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010. .

11. EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, 2009.

12. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008.

13. OIL AND GAS CONFERENCE, 2008.

14. XVIII SEMINÁRIO DE PESQUISA XIII SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA I JORNADA PARANAENSE DE GRUPOS PET, 2006
15. I JORNADA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, 2006.
16. IV SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA DA UNICENTRO, 2006.
17. 5th BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING (SBPMat), 2006.
18. III SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA DA UNICENTRO, 2005.
19. XIV ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - EAIC, 2005
20. XVII SEMINÁRIO DE PESQUISA, XII SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E I JORNADA REGIONAL SUL DE GRUPOS PET, 2005.
21. II SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA DA UNICENTRO, 2004
22. I SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA DA UNICENTRO, 2003.

Organização de evento

1. VI Simpósio Internacional de Materiais - XV reunião da SPM - Sociedade Portuguesa de Materiais, 2011.
2. XIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - SICEM, 2010.
3. XII Simpósio em Ciência e Engenharia dos Materiais, 2009.
4. IV SEMANA DE ESTUDOS DE FÍSICA DA UNICENTRO, 2006.

Bancas

Participação em banca de trabalhos de conclusão

Graduação

1. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.
Participação em banca de ISABEL CRISTINA LOURENÇO. *A INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 4340*, 2010
(Tecnologia em Soldagem) Fatec/Sertãozinho.
2. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.
Participação em banca de VALDIR OLIVEIRA. *A INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NA DUREZA DO AÇO VND*, 2010
(Tecnologia em Soldagem) Fatec/Sertãozinho.
3. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.
Participação em banca de SIDNEI DOS SANTOS. *COMPORTAMENTO DO AÇO SAE 8640 SUBMETIDO A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS*, 2010
(Tecnologia em Soldagem), Fatec/Sertãozinho.
4. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.
Participação em banca de BRUNO ROBERTO SPIRANDELLI. *ESTUDO COMPARATIVO DE REVESTIMENTOS DE SOLDA NA INDÚSTRIA SUCRO-ALCOOLEIRA*, 2010
(Tecnologia em Soldagem), Fatec/Sertãozinho.
5. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.

Participação em banca de ANDERSON FRREIRA DAS NEVES. **ESTUDO COMPARATIVO DO AÇO 1045 NAS CONDIÇÕES FUNDIDO E LAMINADO**, 2010

(Tecnologia em Soldagem), Fatec/Sertãozinho

6. MALUF, O., ANGELONI, M., MORETO, J. A.

Participação em banca de ERENILTON PEREIRA DA SILVA. **OTIMIZAÇÃO DE RAIZ E ENCHIMENTO EM CONEXÕES SOLDADAS**, 2010

(Tecnologia em Soldagem), Fatec/Sertãozinho.

7. MORETO, J. A.

Participação em banca de Grupo I. **ANÁLISE DO PROCESSO PRODUTIVO DA EMPRESA INTERNACIONAL PAPER E PROJETO DE MELHORAMENTO NO SETOR DE ACABAMENTO**, 2009

(Tecnologia em Automação) Universidade Paulista/UNIP

8. MORETO, J. A.

Participação em banca de Grupo II. **AUTOMAÇÃO DA ZF SACHS**, 2009

(Tecnologia em Automação) Universidade Paulista/UNIP

9. MORETO, J. A.

Participação em banca de Grupo III. **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA PONTE ROLANTE**, 2009

(Tecnologia em Automação) Universidade Paulista/UNIP

Outras informações relevantes

1. Aprovação em concurso público de provas e títulos, de que trata o Edital nº 178/2008 - PRHAE, publicado no Diário Oficial da União de 28/05/2008, Seção 3, páginas 45 e 46, para o Cargo de Professor da Carreira de 1º e 2º graus, Classe "C", em regime de trabalho de Dedicação Exclusiva, Unidade Descentralizada do Setor Escola Técnica do Município de Paranaguá / UFPR. Área de Conhecimento: Física. Matéria Específica: Física. Processo nº. 23075.020251/2008-06. Fonte: Diário Oficial da União, Seção 3, Nº127, sexta-feira, 4 de julho de 2008 (ISSN 1677-7069);

2. 1º colocado processo seletivo pós-graduação em Engenharia Mecânica (doutorado) UFPR;

3. 2º colocado processo seletivo pós-graduação em Engenharia de Materiais (mestrado) UFPR;

4. 10º colocado processo seletivo pós-graduação em Interunidades em Engenharia e Ciência de Materiais (doutorado) USP;

5. Representante Discente Programa de Pós-graduação Engenharia e Ciência de Materiais – USP/2010;

6. Researcher CT2M - Center for Mechanical and Materials Technologies, University of Minho FCT - Fundação de Ciência e Tecnologia;

7. *Impedance Spectra for 2XXX and 7XXX Series Aluminium alloys in Sodium Chloride Solution* - Paper submitted in: Corrosion Science;

8. *Induction-assisted laser beam welding of a thermomechanically rolled HSLA S500MC steel: microstructure and residual stress assessment* - Paper submitted in: Materials Sci. and Eng. A.