

ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA CORROSÃO LOCALIZADA DAS LIGAS
AA 2024 E AA 2198 ENDURECIDAS POR PRECIPITAÇÃO**

Jéssica Salles Pinheiro

205994

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
Co-orientador: Pedro Atz Dick

Dezembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Pelo apoio que recebi direta ou indiretamente para a concretização do presente trabalho sou grata às seguintes pessoas:

Ao meu orientador, Luís Frederico Pinheiro Dick, pelos conhecimentos passados e pela confiança em minha independência na execução do trabalho.

Ao meu co-orientador, Pedro Atz Dick, pelo auxílio imprescindível em cada etapa do trabalho e por não poupar esforços para repassar seu conhecimento desde o início de minha experiência no laboratório.

Ao mestrando Lucas Travi, pelo acesso e ajuda no uso do microdurômetro do LdTM.

Aos meus pais, Tânia e Diógenes, que me proporcionaram as melhores oportunidades possíveis até hoje e incentivaram minha vida de estudante desde o início, além de me apoiarem financeira e emocionalmente.

À minha irmã, Francielli, que sempre me apoiou em todas as decisões que tomei, lembrando como tenho sorte por ter sua amizade incondicional em minha vida.

À minha namorada, Priscila, pela paciência nos dias difíceis e por estar sempre ao meu lado me motivando.

À minha amiga Luísa, por ter prontamente me ajudado nas análises de microscopia de varredura, dispondo de mais de um dia para isso, além de ser meu porto seguro emocional em todos os momentos.

À minha amiga Alana, por sua amizade valiosa e pela sincera preocupação que demonstrou desde o início do trabalho.

À minha colega e amiga Sabrina, pelo ombro amigo sempre que precisei, e por me manter confiante de que tudo daria certo no final.

ÍNDICE

RESUMO.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. OBJETIVOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Ligas de alumínio.....	7
3.1.1. Ligas da série 2XXX.....	9
3.1.1.1. Liga AA2024.....	10
3.1.1.2. Liga AA2198.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Métodos.....	31
4.2.1. Preparação das amostras.....	31
4.2.2. Confecção dos corpos-de-prova para ensaios sob tensão mecânica.....	32
4.2.3. Fluxograma experimental.....	33
4.2.4. Microscopia.....	34
4.2.5. Técnicas eletroquímicas.....	34
4.2.5.1. Voltametria cíclica.....	34
4.2.5.2. Voltametria cíclica sob tensão mecânica.....	35
4.2.5.3. Voltametria cíclica em eletrólito ácido.....	37
4.2.5.4. Voltametria cíclica com agitação.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Caracterização microestrutural das ligas.....	38
5.2. Ensaios realizados para a AA2024-T3.....	39
5.2.1. Potencial em circuito aberto (OCP).....	39
5.2.2. Voltametrias cíclicas.....	40
5.2.3. Testes para compreensão da relação entre corrosão intercrystalina e pites.....	44
5.2.4. OCP com aplicação de tensão simultânea.....	47
5.2.5. Voltametrias cíclicas dos corpos-de-prova tracionados.....	48
5.2.6. Voltametrias cíclicas em eletrólito ácido.....	52
5.2.7. Voltametrias cíclicas com agitação.....	54
5.3. Ensaios realizados para a AA2198-T8.....	57
5.3.1. Potencial em circuito aberto.....	57
5.3.2. Voltametrias cíclicas.....	59
5.3.3. Voltametrias cíclicas em eletrólito ácido.....	63
5.3.4. Voltametrias cíclicas com agitação.....	65
6. CONCLUSÕES.....	68
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

RESUMO

A liga de Al-Cu-Mg AA 2024 é utilizada na indústria aeronáutica há algumas décadas, por apresentar propriedades mecânicas satisfatórias aliadas à baixa densidade, crucial a esta aplicação. Contudo, tem-se investido em novas ligas, com melhorias tanto em propriedades como resistência ao desgaste e à fadiga, quanto em densidade. A liga de Al-Cu-Li AA 2198 é um desses materiais promissores. A principal causa para a satisfatória resistência mecânica das ligas mencionadas é a precipitação de fases como $T1(Al_2CuLi)$, $\delta'(Al_3Li)$, $S(Al_2CuMg)$ e $\theta'(Al_2Cu)$. Contudo, tais precipitados são frequentemente causadores de corrosão localizada – intercrystalina e por pites – devido à diferença de potencial entre os precipitados e a matriz. O presente trabalho visa analisar a susceptibilidade das ligas mencionadas às diferentes formas de corrosão localizada em eletrólito com cloreto de sódio. Para tanto, as ligas foram primeiramente caracterizadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, foram realizados ensaios de OCP (*Open Circuit Potential* - Potencial em Circuito Aberto) e voltametrias cíclicas a 5 diferentes taxas de varredura. Também foi investigada a dependência da corrosão intercrystalina em relação à corrosão por pites, realizando-se ensaios mais específicos na AA2024-T3. Para avaliar a influência do fator deformação, principalmente no ataque intercrystalino da AA2024-T3, OCP com deformação simultânea e voltametria cíclica com deformação foram realizados, para tanto utilizando um novo método de aplicação e manutenção de tensão em corpos-de-prova confeccionados manualmente. Além da condição de deformação, foram testadas outras condições que poderiam influenciar o ataque intercrystalino, conduzindo-se ensaios em eletrólito ácido e com agitação. A intensidade do ataque corrosivo foi observada por microscopia ótica após todos os ensaios realizados. Os potenciais de corrosão e pite da liga AA2024-T3 encontrados foram, respectivamente, -335 mV/SHE e -285,2 mV/SHE e, da AA2198-T8 foram -460 mV/SHE e -319,2 mV/SHE. A liga 2024-T3 revelou um fenômeno mais dependente do tempo que do potencial, que foi interpretado como a corrosão intercrystalina e teve potencial de repassivação entre -570 mV/SHE e -720 mV/SHE. Foi encontrada uma dependência da corrosão intercrystalina em relação à corrosão por pites nesta liga. O efeito da deformação simultânea no OCP desta liga foi uma queda do potencial de corrosão de 200 a 275 mV/SHE a cada vez que se deformou 0,33% no sentido da aplicação de tensão. As voltametrias cíclicas realizadas com os corpos-de-prova deformados 3,5% e 3,8% mostraram maior tendência à corrosão por pites e intercrystalina, porém nenhuma mudança considerável foi observada nas micrografias dos corpos-de-prova após os ensaios. A liga AA2024-T3 mostrou maior intensidade de corrosão intercrystalina em relação à AA2198-T8, evidenciada pelas voltametrias cíclicas. Por outro lado, a AA2198-T8 mostrou corrosão por pites mais severa nas voltametrias cíclicas mais lentas. De modo geral, pode-se concluir que a AA2198-T8 é a mais resistente aos dois principais tipos de corrosão localizada. Em eletrólito ácido se evidenciou intensificação do ataque intercrystalino para a liga 2024-T3. Para a AA2198-T8 houve uma redução da corrosão por pites em meio ácido, comportamento que merece estudos mais aprofundados. Ambas as ligas apresentaram menor corrosão por pites e intercrystalina em condição de agitação. Os resultados em meio ácido e com agitação para a AA2024-T3 validaram a teoria proposta de que a solução ácida que emerge dos pites e fica sobre a superfície causa maior ataque intercrystalino. A influência da deformação na corrosão localizada da AA2024-T3 necessita de análises das seções transversais para observar se houve maior profundidade de ataque nesta condição.

1. INTRODUÇÃO

A indústria aeronáutica utiliza extensivamente ligas de alumínio da série 2xxx para a fuselagem de aeronaves, uma vez que é possível obter um bom desempenho estrutural aliado à baixa densidade típica do alumínio e suas ligas. A liga mais comumente utilizada é a 2024-T3, cujos principais elementos de liga são cobre e magnésio. Trata-se de uma liga que supre as necessidades da indústria há mais de uma década. Todavia, visando atingir melhor eficiência de combustível e menores custos de operação, o setor de aviação tem investido no desenvolvimento de novas ligas de alta performance mecânica e baixo peso. Ligas de alumínio-lítio – como a 2198-T8 – oferecem como promessa grandes vantagens ao uso aeronáutico estrutural em relação às ligas tradicionais, como redução da densidade, aumento da dureza, da tenacidade à fratura e da resistência ao crescimento de trinca por fadiga.

Tendo em vista a necessidade de conservação das propriedades dos materiais usados em aviões, já que os mesmos são construídos para funcionarem por longos períodos – dezenas de anos – deve-se atentar à sua resistência à degradação, que, no caso das ligas metálicas, se dá principalmente por corrosão. Sabe-se que ligas de alumínio da série 2XXX passam pelo processo de envelhecimento, a partir do qual obtêm precipitados endurecedores em sua matriz, responsáveis pelo aumento de resistência mecânica. Contudo, tais precipitados são frequentemente causadores de corrosão localizada devido ao seu caráter mais ou menos nobre que a matriz, formando pares galvânicos localizados.

Diante do cenário descrito, torna-se imprescindível caracterizar o comportamento corrosivo e os mecanismos dos principais tipos de corrosão localizada atuantes nas ligas, tanto a que já está presente nos aviões em uso – AA2024 – quanto sua promissora substituta – AA2198 –, cujos mecanismos ainda precisam ser mais bem compreendidos para viabilizar uma aplicação industrial de sucesso. O presente trabalho visa esclarecer alguns dos eventos que ocorrem durante a corrosão das duas ligas mencionadas – mais extensivamente da AA2024, por já possuir alguns desses eventos mais estabelecidos, facilitando a compreensão dos mesmos em condições menos estudadas. Além disso, realizou-se a comparação da suscetibilidade de cada uma das ligas à corrosão por pites e, especialmente, intercristalina.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem por objetivo comparar a suscetibilidade aos diferentes tipos de corrosão localizada das ligas AA2024-T3 e AA2198-T8, ambas nas condições de tratamento em que são normalmente comercializadas, em eletrólito contendo cloretos, visto que estes íons tem grande influência na corrosão localizada de ligas de alumínio. Para tal, visa-se encontrar, por voltametria cíclica e a diferentes velocidades de varredura, os potenciais de corrosão, de pite (E_{pite}) e de repassivação (E_{rep}) de cada evento, para as duas ligas. Também se visa investigar a dependência que os eventos corrosivos têm em relação ao potencial aplicado e tempo, bem como a correlação entre os dois eventos mais recorrentes na corrosão destas ligas: pites e corrosão intercrystalina – com ênfase na AA2024-T3.

Dentre os tipos mais comuns de corrosão localizada, o que se decidiu estudar mais extensivamente foi a corrosão nos contornos de grão. Portanto, algumas condições foram testadas, visando analisar a influência dos fatores acidificação, agitação e – para a AA2024-T3 – deformação. Outra meta é viabilizar um novo método de deformação dos corpos-de-prova de tração da AA2024-T3, produzindo-os – manualmente – de maneira que se consiga uma deformação praticamente constante conforme a aplicação de tensão mecânica, também de forma manual.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ligas de alumínio

O alumínio puro tem alta resistência à corrosão em vários ambientes, como resultado de um filme protetor rapidamente formado em sua superfície quando exposto ao ar ou a soluções aquosas neutras. Segundo o diagrama de Pourbaix mostrado pela Figura 1, a faixa de pH onde o filme passivo é estável vai de 4 a 13, contudo, esse filme é preservado mesmo após longos períodos de imersão em meios ácidos e alcalinos (1). Em atmosferas poluídas o óxido de alumínio pode sofrer severa degradação, especialmente em ambiente marítimo, o que se atribui à alta umidade relativa e à deposição de partículas de sal marinho – causadores de sérios danos ao filme passivo formado na superfície do metal (2).

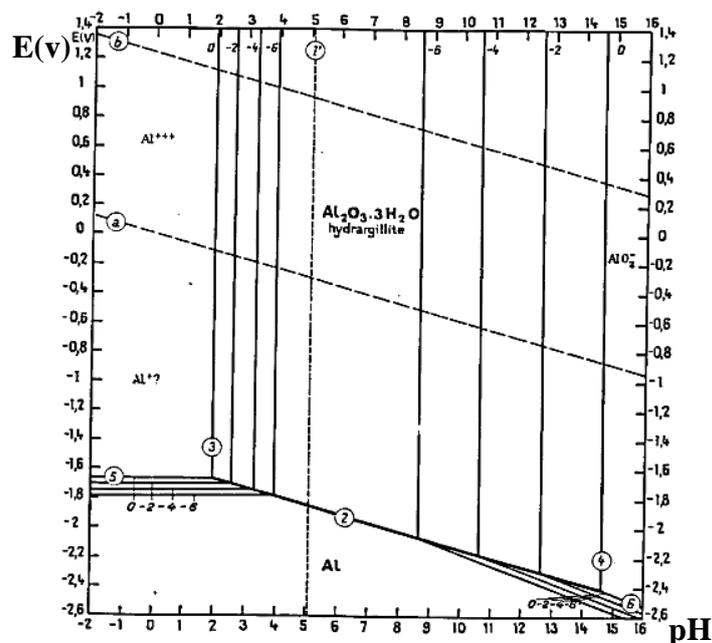


Figura 1: Diagrama de Pourbaix do Alumínio (3)

Visando melhorar as propriedades mecânicas do alumínio, adiciona-se como elementos de liga cobre, lítio, zinco, entre outros elementos. Como a solubilidade do alumínio nestes elementos é limitada, formam-se partículas de segunda fase, que são responsáveis pelo aprimoramento da performance mecânica (1). As ligas de alumínio são produzidas e usadas de muitas formas – fundidas, em folhas, chapas, barras, hastes e peças forjadas – em vários ramos da indústria, desde construção civil até transportes, chegando ao setor aeronáutico. Algumas vantagens dessas ligas em relação às tradicionais, de ferro, são: baixo peso, boa resistência à corrosão, boa condutividade

térmica e elétrica. Soma-se a isso o fato de algumas das ligas de alumínio poderem ser fabricadas em condições brandas e termicamente tratadas a temperaturas comparáveis às usadas para aços estruturais, tornando-as muito atraentes à fabricação de várias partes de mísseis e aviões (4,5).

Estas ligas são subdivididas em fundidas e trabalhadas (laminadas, extrudadas, forjadas, etc.). A *The Aluminum Association* (AA) adotou uma classificação por famílias, sendo atualmente a mais utilizada. As ligas das séries 2xxx (Al-Cu), 6xxx (Al-Mg-Si), 7xxx (Al-Zn) e grande parte da 8xxx (Al-outros) são termicamente tratáveis, isto é, a resistência mecânica é modificada com tratamentos térmicos. Já para as séries 1xxx (Al puro), 3xxx (Al-Mn), 4xxx (Al-Si) e 5xxx (Al-Mg), o aumento de resistência mecânica é obtido por meio de trabalho mecânico (encruamento). Os tratamentos térmicos e mecânicos também foram classificados pela AA através de letras que designam diferentes procedimentos. A letra T designa os tratamentos térmicos mais específicos e é sempre seguida de um ou mais dígitos, sendo o primeiro dígito entre 1 e 10 indicativo de uma sequência específica do tratamento (Tabela 1) (6).

Tabela 1: Diferentes tratamentos térmicos para ligas de alumínio (6)

Tratamento	Descrição
T1	Resfriado de uma temperatura elevada em um processo de conformação e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável.
T2	Resfriado de uma temperatura elevada em um processo de conformação, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável.
T3	Solubilizado, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável.
T4	Solubilizado e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável.
T5	Resfriado de uma temperatura elevada em um processo de conformação e envelhecido naturalmente.
T6	Solubilizado e envelhecido artificialmente.
T7	Solubilizado e estabilizado.
T8	Solubilizado, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente.
T9	Solubilizado, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio.
T10	Resfriado de uma temperatura elevada em um processo de conformação, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente.

A formação desses precipitados tem um efeito nocivo na resistência à corrosão dessas ligas, uma vez que se formam pares galvânicos entre os precipitados e a matriz, por possuírem diferentes potenciais de corrosão. Assim, ligas de alumínio endurecidas

por precipitação tornam-se vulneráveis à corrosão localizada, resultante de defeitos no filme passivo próximos às partículas de segunda fase (3). A corrosão por pites é o tipo mais comum de degradação do alumínio e suas ligas. É altamente localizada e ocorre na presença de íons agressivos de cloreto. Normalmente os pites se iniciam na camada de óxido, em áreas enfraquecidas pela adsorção e concentração crítica de cloro, que cria uma região anódica localizada, embora heterogeneidades químicas e físicas como inclusões, partículas de segunda fase, defeitos, danos mecânicos ou discordâncias possam atuar como zonas preferenciais à nucleação (2,7). Uma vez que o pite é formado, a corrosão tenderá a progredir, devido à diferença de potencial entre a zona anódica dentro do pite e a área catódica ao redor. O interior do pite fica acidificado após a reação que ocorre entre o íon oxidado do metal e o íon cloro adsorvido, junto a moléculas de água, resultando em hidróxidos do metal e ácido clorídrico. Além disso, a corrosão será intensificada pela razão desvantajosa entre as zonas anódica e catódica: a primeira torna-se muito pequena em relação à segunda (8).

Como mencionado, a maioria dos elementos de liga usados são pouco solúveis na matriz de alumínio, sendo segregados como precipitados que, dependendo de sua composição, podem atuar como zonas catódicas ou anódicas com relação à matriz. Por esse motivo, trazem a desvantagem de iniciar o processo de corrosão desses materiais. Esses processos estão normalmente relacionados à distribuição e composição das partículas intermetálicas, que possuem vários tamanhos e formatos, dependendo dos elementos de liga e condições de processamento (8).

3.1.1. Ligas da série 2XXX

Ligas de alumínio da série 2xxx são endurecidas por precipitação e possuem propriedades finais como: alta resistência específica, boa tenacidade à fratura, excelente propriedades de fadiga e tolerância ao desgaste, embora ocorra uma perda de ductilidade em relação ao alumínio puro (4). Os principais elementos presentes nas ligas da série 2xxx comerciais são Cu e Mg, com uma pequena quantidade de Si e outros elementos como Li, Mn, Zn, Ti e Fe (8). Em geral, as formas de se melhorar propriedades mecânicas por modificações microestruturais resultam no detrimento da resistência à corrosão, isto é, há uma relação inversa entre a resistência mecânica e à

corrosão nas ligas de alumínio da série 2xxx endurecidas por precipitação. Tal comportamento já foi observado em estudo (9), notando-se principalmente a piora na resistência à fratura em corrosão sob tensão. Por essa razão, em muitas aplicações estas ligas são revestidas com uma camada de alumínio de alta pureza ou com uma liga da série 6xxx, as chamadas *Alclad* (4).

Entre as ligas da série 2xxx a 2024 é particularmente importante devido a suas aplicações em asas e fuselagem da estrutura externa de aviões, já bastante difundidas (10,11). Enquanto isso, a liga 2198 foi criada visando aprimorar algumas propriedades mecânicas da tradicional AA2024, principalmente pela adição de lítio – em baixas concentrações – a sua composição.

3.1.1.1. Liga AA2024

Devido a sua excelente propriedade mecânica e baixa densidade, a liga AA2024 é muito utilizada na indústria aeronáutica para fabricação da fuselagem e das portas, além de componentes da asa e do leme (12). O comportamento eletroquímico da liga AA2024 com microestrutura heterogênea depende, em geral, da segregação, aglomeração, morfologia e distribuição de precipitados e intermetálicos, das áreas relativas das fases expostas e do desenvolvimento de células eletroquímicas locais entre eles (13). Acredita-se que a matriz da liga 2024-T3 contenha precipitados coerentes e homogêneos, chamados de zonas GP, bem como precipitados endurecedores finos como a fase S (Al_2CuMg) (12,14). Além disso, muitas partículas grandes em forma de haste contendo Al, Mn e Cu (possivelmente $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$) estão dispersas pela matriz. Também se evidenciou presença de zonas sem precipitados (denominadas PFZ) nos contornos de grão. Contudo, muitos precipitados em forma de haste também podem ser vistos em contornos de grão. Todos têm formatos similares, mas foram identificadas diferentes composições por EDS: Al_2Cu , Al_2CuMg e $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$. Ocasionalmente, partículas de Al-Cu-Mn-Fe também foram encontradas nos contornos de grão (12).

Verificou-se que os precipitados em forma de haste contendo Mn e Cu são formados durante solidificação e não pelo envelhecimento, natural ou artificial (15). As partículas ricas em Mn e Cu seguram os contornos de grão, retardando a recristalização

e resultando na retenção da estrutura de grãos em forma de haste (15). Liu e equipe (16), ao estudarem a liga 2024-T351 observaram a presença de partículas praticamente esféricas de 5 a 10 μm , que correspondiam à fase S, e outras em formato irregular, compostas por Al, Cu, Mn, Fe e Si, de tamanho entre 10 e 20 μm .

Mudanças microestruturais que ocorrem durante o tratamento térmico e o envelhecimento artificial criam outras mudanças correspondentes nas propriedades mecânicas e no comportamento corrosivo. Essas mudanças microestruturais detalhadas podem ser bastante complicadas, pois incluem dissolução e endurecimento de partículas, precipitações, mudanças de composição e estrutura em subgrãos e contornos de grão (15).

Em geral o envelhecimento artificial não tem muito efeito em partículas mais grosseiras, que, em geral, vêm como impurezas da etapa de solubilização. Os dispersoides em forma de haste, uma vez formados, costumam resistir à dissolução (17). Todavia, zonas GP e precipitados endurecedores finos (fase S) mudam com o envelhecimento; alguns tratamentos térmicos são capazes de dissolver esses precipitados endurecedores. As partículas grosseiras de Al-Cu-Mg, as ricas em Mn e aquelas que contêm Fe não são solúveis à temperatura do tratamento térmico. O envelhecimento artificial a 190°C permite maior precipitação da fase S das zonas GP na matriz (17). As plaquetas da fase S continuam parcialmente coerentes com a matriz, e podem crescer até mais de 10 nm de espessura antes de se transformarem em partículas incoerentes (18). O envelhecimento artificial também causa precipitação preferencial nos contornos de grão, gerando zonas sem precipitados ao redor dos mesmos, devido ao empobrecimento local em elementos de liga (17).

Buchheit (19) encontrou quatro tipos principais de partículas: 60% eram de Al-Cu-Mg (fase S), 12% eram de Al-Cu-Fe-Mn, Al-Cu-Fe e Al-Cu-Mn. A fase S ocupava 2,7% da área total da superfície. Estudos anteriores também mostraram que a microestrutura da liga 2024 consiste na fase S (Al_2CuMg) microscópica, partículas dispersoides de $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ em escala nanométrica e uma quantidade considerável de outras partículas intermetálicas em microescala contendo Al, Cu, Fe e Mn, como Al_2Cu , Al_3Fe , Al_3Mn , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$, distribuídas ao longo da matriz (19, 20, 21, 22).

Frequentemente algumas dessas partículas se aglomeram bastante ou até mesmo se fundem, demonstrando a natureza altamente complexa da microestrutura da liga 2024.

Os precipitados fortalecedores da matriz e muitos intermetálicos presentes na microestrutura da liga 2024 são heterogêneos do ponto de vista eletroquímico. Esse fato torna a liga suscetível à corrosão localizada, resultante da formação de células galvânicas localizadas ao longo da matriz. Especificamente, intermetálicos e precipitados ricos em Cu tendem a atuar como cátodos locais, o que facilita as reações de redução do oxigênio e, em última análise, conduzem à dissolução anódica da matriz circundante (23,24). Em um dos estudos de Buchheit (19), a fase S mostrou-se ativa em potencial de circuito aberto, onde o Mg e o Al dissolveram-se seletivamente, deixando um pite onde a partícula estava presente. No entanto, durante esse processo de corrosão, o restante da fase S fica enriquecido em Cu, mais nobre. Este fato transforma a fase S em um cátodo local, o que leva à dissolução anódica da matriz em sua periferia em um estágio posterior. É interessante notar que, segundo Buchheit (17), algumas das partículas enriquecidas em Cu se decompueram a pequenos aglomerados móveis, que foram carregados para fora do pite por provável ação mecânica dos produtos de corrosão em crescimento ou do movimento da solução.

Zhu e equipe (25) estabeleceram um mecanismo de “corrosão catódica” para explicar essa mesma morfologia de corrosão, que foi contrário ao que havia sido proposto por Buchheit. Se pensou que durante a reação anódica na partícula da fase S teriam ocorrido, como reações catódicas, as reduções da água e do oxigênio na matriz da liga na zona adjacente à partícula, gerando íons hidroxila (OH⁻). Dessa forma, uma alcalinização localizada teria se formado ao redor da fase S remanescente. Uma vez que o pH ultrapassasse 9, ocorreria dissolução química da camada de óxido de alumínio circundante. Simultaneamente, a matriz “nua” de alumínio abaixo seria oxidada para formar uma nova camada por um processo eletroquímico. O mecanismo descrito levou à corrosão por pites nas periferias das partículas da fase S.

Ren, Zheng e Chen reportaram a existência de dois tipos de mecanismos de corrosão associados aos precipitados contendo Mg. Além disso, concordaram com o mecanismo proposto por Buchheit (19) sobre a conversão de comportamento da fase S. Zhu (25) Liao e Wei (26) e Boag (22) mostraram que as partículas contendo Fe e Mn da liga 2024-T3 comportaram-se como cátodos em relação à matriz (Figura 2) e mostraram

redução de Cu nessas partículas. Além desse fato, foram observados aglomerados de partículas nodulares também sobre a superfície da fase S remanescente, o que pode indicar que após a dissolução de Mg e Al até uma certa etapa, a mesma pode ficar tão catódica a ponto de se tornar um local favorável para a redução de Cu, assim como ocorre com as outras duas partículas de segunda fase catódicas já mencionadas (25). A seguir são apresentadas as principais reações descritas por Zhu e equipe (25).

Reação anódica 1	$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$	(dissolução do Mg da fase S)
Reação anódica 2	$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$	(dissolução do Al da fase S)
Reação catódica 1	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	(redução da água)
Reação catódica 2	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$	(redução do oxigênio)

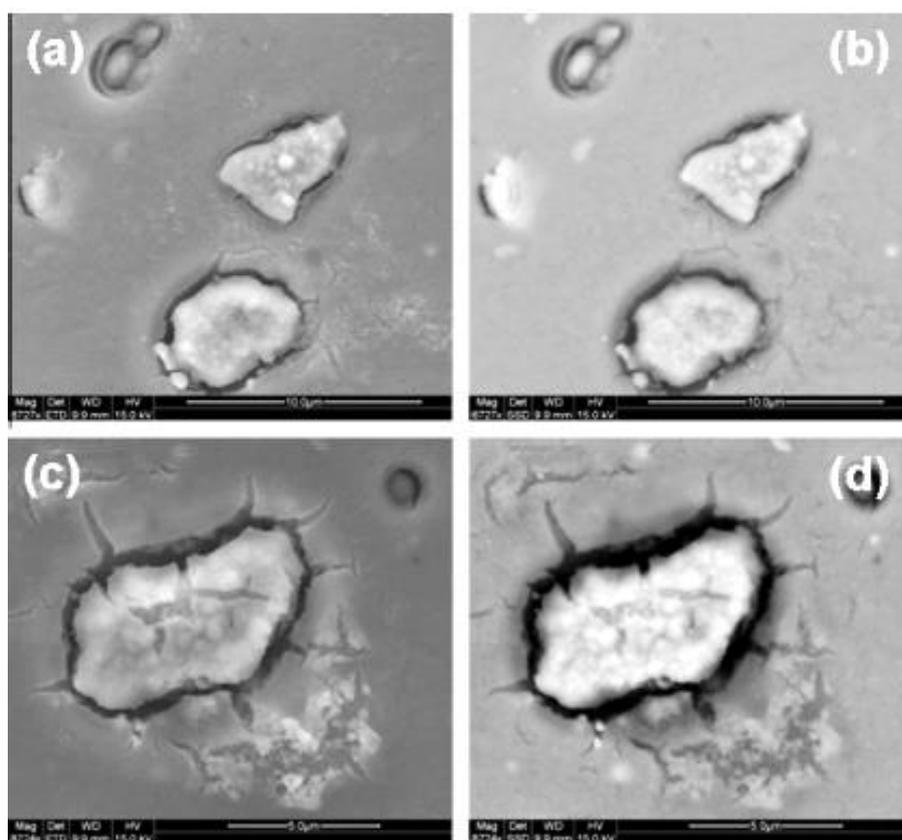


Figura 2: Morfologias de corrosão após 120 min de imersão em NaCl 0,1 mol/L dos precipitados AlCuFeMn (a) e (b) e $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$ (c) e (d) (22).

Boag e equipe (22) mostraram claramente a dissolução preferencial do magnésio ocorrendo nos estágios iniciais de corrosão e o consequente enriquecimento das partículas em cobre, confirmando por difração de raios X (Figura 3). Segundo os

autores, condições quiescentes de solução foram importantes para a observação do estágio de ataque à fase S. A razão para o ataque se iniciar nessas fases é que o potencial de circuito aberto da fase S em NaCl 0,1 mol/L é mais negativo que o da liga 2024-T3 (27). Birbilis e equipe (28) revelaram que partículas nanométricas – menores que 5 nm – presentes em ligas de Al-Cu-Mg comportam-se da mesma maneira que precipitados três ordens de magnitude maiores – que são os normalmente estudados – se comportam.

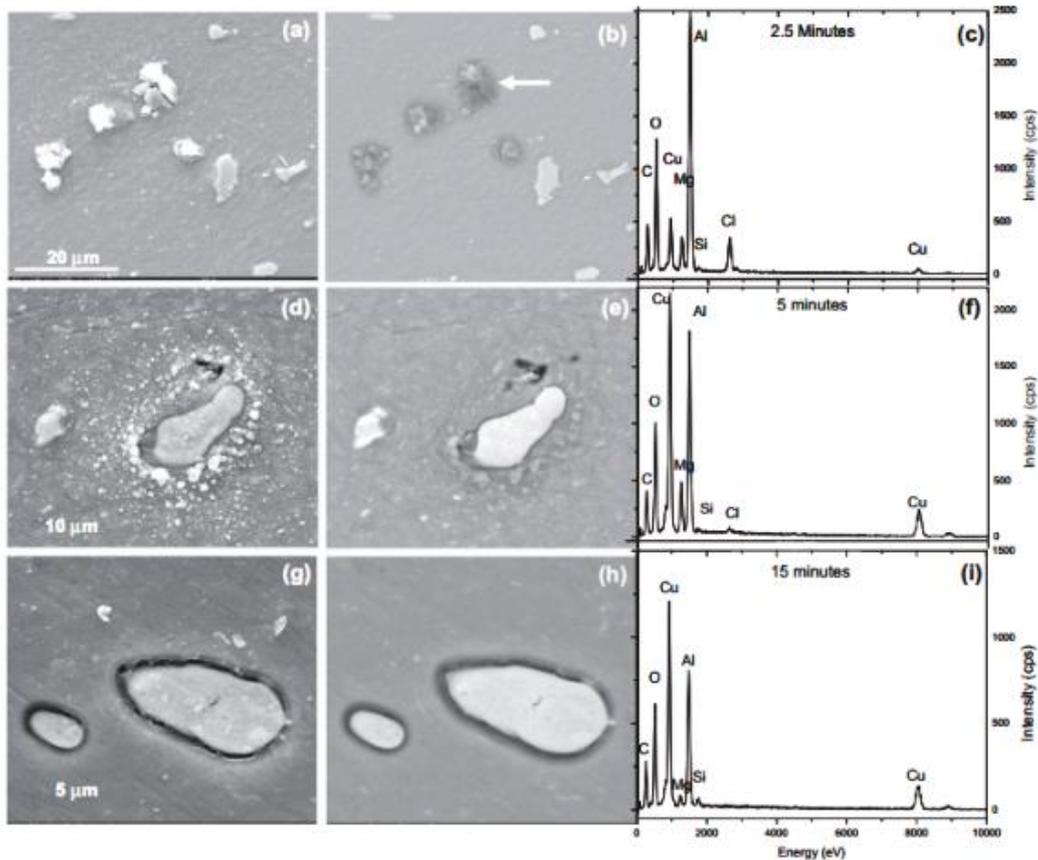


Figura 3: Evolução da corrosão na fase S presente na liga 2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L após 2,5 min (a, b, c), 5 min (d, e, f) e 15 min (g, h, i). (22).

A Figura 4 apresenta uma hierarquia de eventos que ocorrem em partículas intermetálicas isoladas na liga 2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L, em relação ao tempo de imersão.

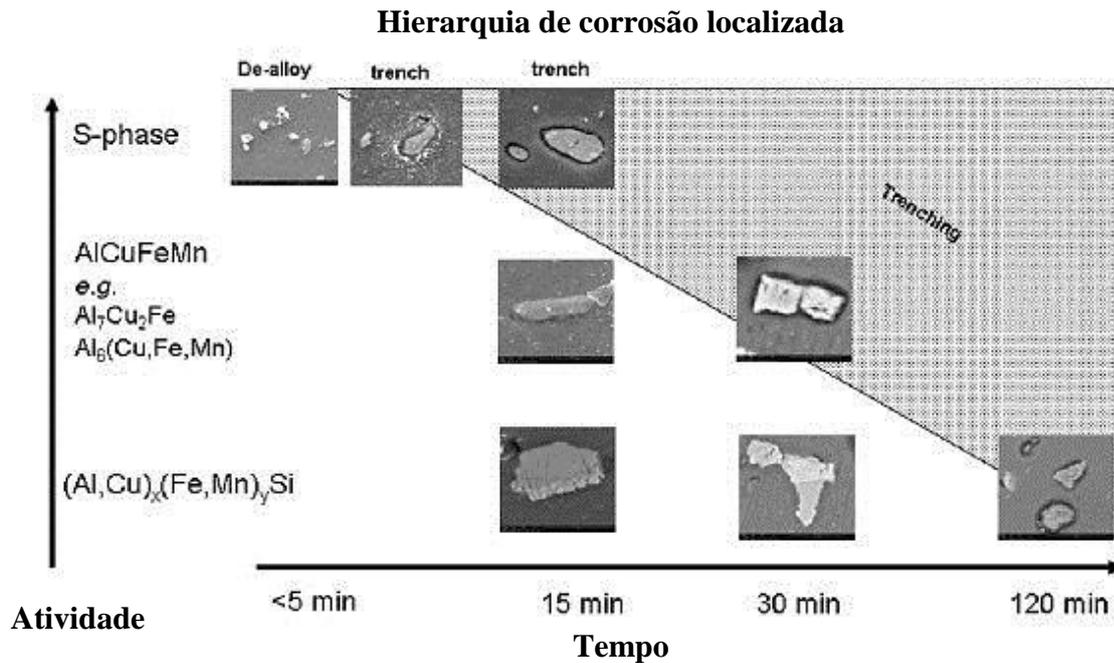


Figura 4: Hierarquia de corrosão localizada das fases presentes na liga 2024-T3 conforme o tempo de imersão em NaCl 0,1 mol/L (22).

Urishino e Sugimoto (29) realizaram ensaios eletroquímicos para a liga 2024-T3 e concluíram que existem dois potenciais importantes acima dos quais a corrente aumenta de maneira brusca, chamados de potenciais de quebra (*breakdown potential*), correspondentes à corrosão por pites nos contornos de grão e dentro dos grãos, respectivamente. Mais recentemente, Guillaumin e Mankowski (12) propuseram uma visão diferente dos potenciais observados – presentes na Figura 5 – argumentando que o mais negativo estaria associado à dissolução seletiva da fase S, onde ocorre um intenso consumo de magnésio e consequente aumento no teor de cobre. No potencial mais positivo, propuseram que tanto corrosão por pites como intercrystalina se desenvolvem. Portanto, provavelmente este é o potencial de ataque à matriz. De forma semelhante encontraram Frenkel e Zhang (17), todavia relacionando o segundo potencial à iniciação e crescimento de corrosão intercrystalina. Também fizeram a ressalva de que uma curva de polarização com dois potenciais de quebra consiste na soma das correntes correspondentes a dois processos diferentes de dissolução localizada. Assim, ainda que o segundo potencial resulte primordialmente do crescimento de corrosão intercrystalina, esse tipo de corrosão pode iniciar em potencial inferior ao segundo potencial de quebra. Em potenciais mais baixos, a corrente associada à corrosão intercrystalina é mascarada

pela corrente mais alta associada à dissolução da fase S. Sendo assim, não se pode assumir que a corrosão intercrystalina não ocorre abaixo do segundo potencial de quebra determinado potenciodinamicamente.

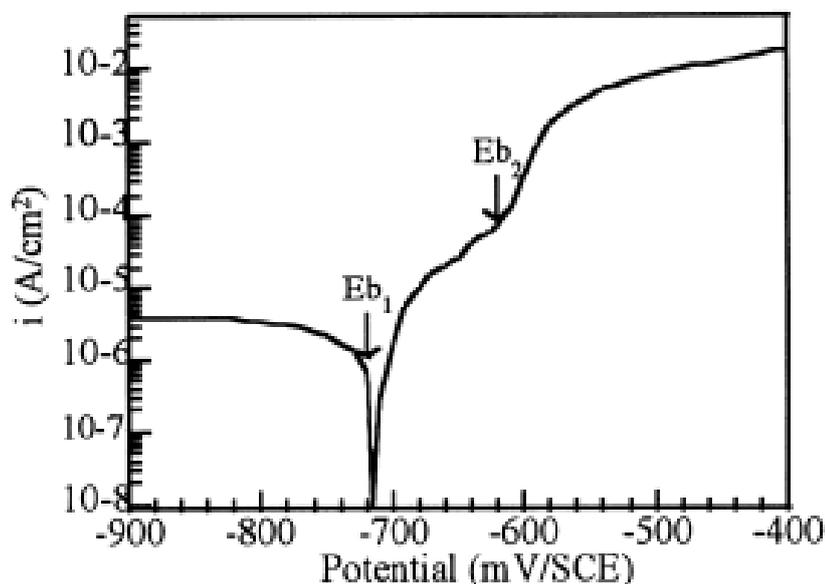


Figura 5: Curva potenciodinâmica indicando os dois potenciais de quebra encontrados para a liga 2024-T3 (12).

Foram realizadas polarizações no potencial de -645 mV, por 5 horas e por 20 horas. Somente a mais longa causou ataque intercrystalino visível em microscopia, indicando que esse tipo de corrosão também pode se iniciar abaixo do segundo potencial de quebra, desde que seja dado um tempo mínimo para que se desenvolva. Já em outra polarização, feita a -590 mV – logo acima do segundo potencial – foi observado ataque intercrystalino após 5 horas (17).

Frankel e Zhang (17) também realizaram uma segunda varredura, onde houve dificuldade em determinar claramente o potencial de quebra, uma vez que a corrente de fundo ficou maior. Essa corrente mais alta pode ter resultado de um aumento na densidade de corrente passiva associada ao aumento local do pH. Independentemente, a ausência do primeiro potencial de quebra durante a segunda varredura é mais uma evidência de que o mesmo é associado a um processo transiente como a dissolução da fase S, e não a um processo repetível como o ataque intercrystalino ou a corrosão por pites.

Sabe-se que a corrosão intercrystalina em ligas de Al-Cu-Mg de alta resistência está associada aos precipitados presentes nos contornos de grão (29). As zonas empobrecidas em precipitados – cuja abreviação em inglês é PFZ – próximas aos contornos de grão são consideradas os alvos do ataque localizado, mas as partículas da fase S, presentes nos contornos de grão, também são atacadas. Pode ocorrer deposição de Cu nas faces dos grãos alinhadas às fendas dos contornos de grão, que atua como proteção à corrosão para essas faces (17). Além disso, forma-se uma região catódica que consumiria a corrente gerada pela corrosão intercrystalina na frente de ataque (17). Como maior parte da corrente não escapa das fendas dos contornos de grão, a taxa de dissolução não seria muito dependente do potencial externo aplicado (17). Esse fato também explica a independência da cinética de crescimento da corrosão intercrystalina em relação ao potencial (18).

Em estudo recente (30) foram feitas voltametrias cíclicas para a liga 2024-T3 e observou-se, em varredura a 1 mV/s, um potencial de pite de -257,5 mV/SHE e de repassivação do pite de -355 mV/SHE. Notou-se a presença de um “pé” no voltamograma, após o retorno da varredura. Nesse estudo também se evidenciou a presença de dois tipos diferentes de corrosão localizada, mas não através de dois potenciais de quebra, como Frankel e Zhang (17) haviam encontrado, e sim de dois potenciais de repassivação. Também foi feita uma varredura até um potencial mais alto, 90 mV/SHE, para verificar se o comportamento em relação ao ataque intercrystalino mudaria com a polarização a um potencial acima do de nucleação dos pites, entretanto não se observou variação. A impossibilidade de visualização de potenciais de quebra separados para corrosão intercrystalina e por pites foi atribuída ao fato de a nucleação do ataque nos contornos de grão ocorrer depois do potencial de pite, e seu crescimento ser mais lento que o pite. Sendo assim, quando a velocidade é aumentada a 10 mV/s, a nucleação da corrosão intercrystalina acontece mesmo após a repassivação do pite ter iniciado, e neste caso um pico reverso correspondente à corrosão intercrystalina pôde ser observado após o retorno da varredura, em potenciais mais negativos que o potencial de pite (30). O fato descrito foi explicado pela maior dependência do tempo para a nucleação da corrosão intercrystalina em relação ao pite (30), como já havia sugerido Frenkel (17). A corrente de baixo valor e o maior tempo de repassivação são compatíveis com uma menor superfície ativa e mais profunda, exatamente como ocorre na corrosão intercrystalina (30). Imagens de topo e em corte transversal mostraram

corrosão por pites associada à dissolução da matriz ao redor do precipitado Al_2CuMg , como é mostrado na Figura 6.

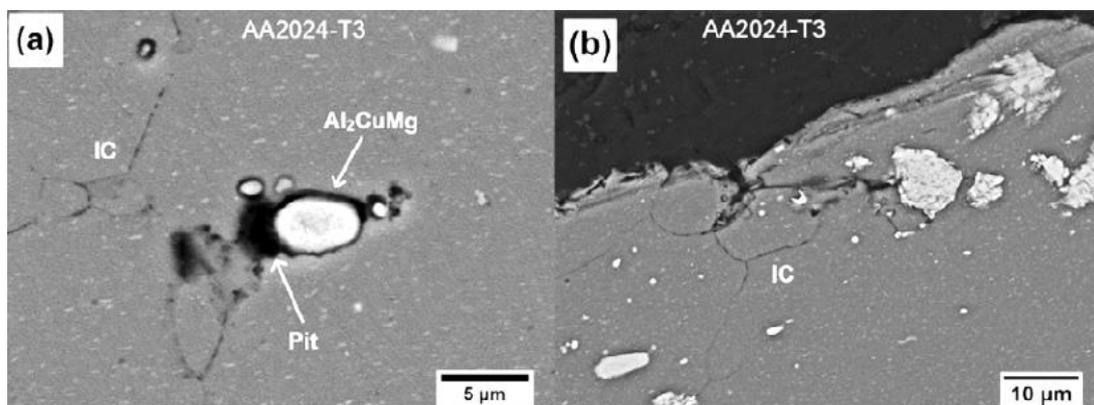


Figura 6: Corrosão por pites e intercrystalina em imagem de topo (a) e transversal (b) (30).

Em varreduras mais lentas – a 1 mV/s – ou quando foi feita até um valor mais alto de potencial – 90 mV/SHE, a 10 mV/s – o pico reverso se transformou em apenas um “pé”, pois foi dado tempo suficiente para a nucleação da corrosão intercrystalina, o que indica que quando mais tempo é dado, esse tipo de corrosão nucleia antes mesmo do pite repassar. Nesse caso, a nucleação da corrosão intercrystalina e o aumento de corrente associado ao evento não são observados na voltametria cíclica, provavelmente devido a uma sobreposição com a elevação de corrente causada pelo crescimento dos pites (30). No mesmo estudo também foi medido o potencial da liga 2024-T3 em circuito aberto por 18 horas e se encontrou um potencial de -330 mV/SHE, que se manteve constante a partir de 25 minutos.

Hughes e equipe (31) reportaram o que denominaram “corrosão cooperativa”, onde foi possível observar domos (acúmulos em formato circular) de produto de corrosão dentro de anéis de produto de corrosão, o que caracterizou os pites estáveis pelos quais os autores buscavam. Este estudo foi aprofundado por Glenn e equipe (32). O desenvolvimento dos anéis e domos de produto de corrosão foi atribuído ao enriquecimento em cobre dos aglomerados de intermetálicos devido à dissolução preferencial que ocorre na fase S, bem como o deslocamento do cobre para as partículas catódicas. Foi observado H_2 saindo dos domos visíveis dentro dos anéis de produto de corrosão. Esses anéis foram formados a partir de apenas 5 minutos de imersão em NaCl

0,1 mol/L. Os diâmetros desses anéis foram similares – de 100 a 200 μm – para diferentes tempos de imersão, o que sugere que essa morfologia não inicia menor e vai crescendo, e sim que já se inicia nessa escala. A única diferença observada nesse sentido foi um aumento na quantidade de produto de corrosão que formara o anel. Os anéis de corrosão que continham domos de produto de corrosão eram normalmente menores que os que continham somente ataque intercrystalino. Os anéis que continham ataque por pites apresentaram extenso ataque nos contornos de grão. Contudo, as partículas intermetálicas dentro dos anéis de produto de corrosão aparentaram estar menos atacadas se comparadas ao lado de fora dos anéis. A Figura 7 mostra as morfologias de corrosão que foram descritas.

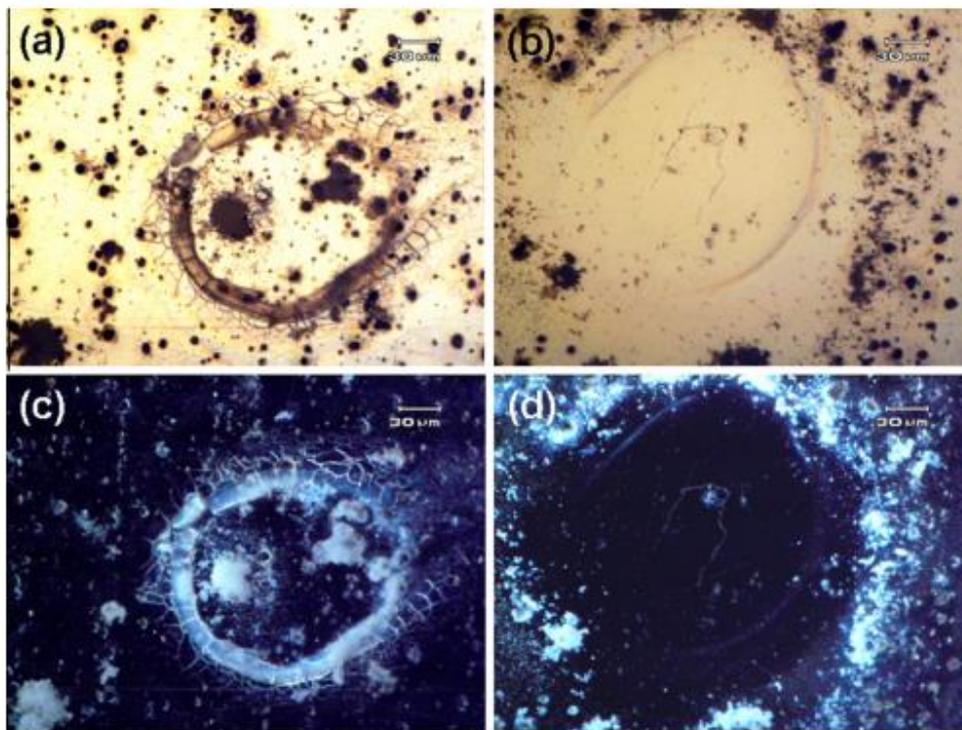


Figura 7: Domos e anéis de produtos de corrosão observados na AA2024-T3 após 120 min de imersão em NaCl 0,1 mol/L (32).

Urushino e Sugimoto (29) investigaram potenciais de pite e tempos de vida de corrosão sob tensão de ligas com Al-Cu-Mg – principalmente a AA2024 envelhecida – em solução de NaCl 1 mol/L em condições de potencial controlado. A suscetibilidade à fratura por corrosão intercrystalina sob tensão ocorreu em potenciais acima do potencial de pite dos contornos de grão. A fratura é causada não pela dissolução dos precipitados presentes nos contornos de grão – fase S – e sim pela corrosão por pites das zonas que

ficam sem soluto – por este migrar das regiões nos contornos de grão perpendiculares ao sentido da tração, aos que estão paralelos ao mesmo.

Gosh e equipe (13) testaram a liga 2024-T3 em solução de 3,5% de NaCl com 1% de H₂O₂ e observaram corrosão intercrystalina predominante, que foi atribuída à reação catódica intensificada pela presença de H₂O₂. Além disso, o potencial de corrosão foi trasladado a um potencial minimamente mais positivo devido ao aumento de espessura da camada de óxido, também causado pela intensificação da reação catódica. A densidade de corrente anódica ficou mais alta devido à dissolução do alumínio.

Zhang e equipe (33) avaliaram a corrosão da liga AA 2024-T3 em diferentes condições de pH e observaram uma maior severidade do ataque quanto menor o pH. Atribuíram este resultado ao fato de que as taxas de atividade e de difusão dos íons de hidrogênio – principais reagentes catódicos da solução ácida – são muito mais altas que as das moléculas de oxigênio, bem como a estabilidade do filme passivo é menor em meio ácido; em meio neutro as moléculas de oxigênio têm a capacidade de passivar a liga.

3.1.1.2. Liga AA2198

As ligas de Al-Cu-Li oferecem vantagens ao uso em estruturas para aeronaves – as mesmas a que se destinam as de Al-Cu-Mg – pela baixa densidade, alta rigidez, boa resistência à fratura e ao desgaste. A adição de lítio como elemento de liga resulta na redução de peso da liga, uma vez que cada 1% de lítio adicionado ao alumínio gera uma redução de 3% na densidade da liga, enquanto o módulo de elasticidade aumenta em quase 6% (34). O lítio adicionado também propicia a formação de potentes precipitados endurecedores (35,36) e, levando-se em conta o fator densidade, a liga 2198 mostrou-se superior à 2024 em resistência à fadiga (37). De acordo com Moreto e equipe (8), a liga 2198-T8 apresentou resistência mecânica superior comparada à anterior 2524-T3 (Al-Cu-Mg), com módulo de elasticidade e resistência à tração aproximadamente 30% e 8% maiores, respectivamente.

As gerações anteriores das ligas de Al-Li – como a 8090, a 2050, a 2090 e a 2091 – apresentavam falhas imprevisíveis durante a fabricação e causavam dificuldades ao design das estruturas, já que exibiam baixa tenacidade à fratura transversal. Além disso, também possuíam uma pobre resistência à corrosão e baixa estabilidade térmica, aliadas a um alto custo de produção, que as tornaram insatisfatórias para aplicação no setor aeronáutico (39).

Na França, Pechiney focou seus esforços em substituir a liga 2024-T3 e outros materiais cuja aplicação tem necessidade de redução de peso, desenvolvendo a liga 2091-T8 (40). Apesar da redução da densidade ser um atrativo óbvio, esses produtos apresentavam algumas características indesejáveis pelos designers de aeronaves. A Tabela 2 mostra uma comparação entre as ligas de Al-Li das três gerações (34).

Tabela 2: Composição nominal de ligas de Al-Li (37)

	Li	Cu	Mg	Ag	Zr	Sc	Mn	Zn	Approximate Date
1st generation									
2020	1.2	4.5					0.5		Alcoa 1958
01420	2.1		5.2		0.11				Soviet 1965
01421	2.1		5.2		0.11	0.17			Soviet 1965
2nd generation (Li ≥ 2 pct)									
2090	2.1	2.7			0.11				Alcoa 1984
2091	2.0	2.0	1.3		0.11				Pechiney 1985
8090	2.4	1.2	0.8		0.11	0.17			EAA 1984
01430	1.7	1.6	2.7		0.11				Soviet 1980s
01440	2.4	1.5	0.8		0.11				Soviet 1980s
01450	2.1	2.9			0.11				Soviet 1980s
01460	2.25	2.9			0.11	0.09			Soviet 1980s
3rd generation (Li < 2 pct)									
2195	1.0	4.0	0.4	0.4	0.11				LM/Reynolds 1992
2196	1.75	2.9	0.5	0.4	0.11		0.35 max	0.35 max	LM/Reynolds 2000
2297	1.4	2.8	0.25 max		0.11		0.3	0.5 max	LM/Reynolds 1997
2397	1.4	2.8	0.25 max		0.11		0.3	0.10	Alcoa 1993
2198	1.0	3.2	0.5	0.4	0.11		0.5 max	0.35 max	Reynolds/McCook 2005
2099	1.8	2.7	0.3		0.09		0.3	0.7	Alcoa 2003
2199	1.6	2.6	0.2		0.09		0.3	0.6	Alcoa 2005
2050	1.0	3.6	0.4	0.4	0.11		0.35	0.25 max	Pechiney 2004
2060	0.75	3.95	0.85	0.25	0.11		0.3	0.4	Alcoa 2011
2055	1.15	3.7	0.4	0.4	0.11		0.3	0.5	Alcoa 2012

A terceira geração das ligas de Al-Li foi desenvolvida na última década levando-se em conta as desvantagens apresentadas nas gerações anteriores e utilizando menor quantidade de lítio em suas composições, obtendo sucesso de comercialização (34). A liga 2198 é uma das que apresenta altos níveis de resistência mecânica, devido a mecanismos de endurecimento por precipitação, assim como a 2024. O estado final de precipitação obtido pode envolver zonas GP, θ' (Al_2Cu), T1 (Al_2CuLi) e δ' (Al_3Li) (35,36).

A Tabela 3 descreve os precipitados presentes na liga 2198 (41). A fase δ' é precipitada coerentemente com a matriz e possui formato esférico (42). Contudo, também foram observados precipitados δ' rodeando a zona GP ou ao redor da fase θ' (42). A fase T1, considerada a principal responsável pelo endurecimento da liga 2198 (43), está presente preferencialmente nos contornos de grão e discordâncias, (47). Vacâncias deixadas pela dissolução da zona GP auxiliam a difusão de cobre na fase θ' (45).

Tabela 3: Fases presentes na AA2198 (41)

Fase	Composição	Morfologia mais comum
T1	Al_2CuLi	Plaquetas
θ'	Al_2Cu	Discos, plaquetas
δ'	Al_3Li	Lenticular
β'	Al_3Zr	Dispersoides
S	Al_2CuMg	Hastes, ripas
α	Al-Cu-Fe-Mn-Si	Irregulares

A liga de Al-Li 2198 comumente passa por um tratamento térmico denominado T8, que consiste em um tratamento de solubilização, têmpera, pré-deformação sob tensão e envelhecimento a 150-175°C por tempo variável (46). A realização de trabalho a frio antes do envelhecimento já demonstrou ser capaz de aumentar a quantidade de precipitados T1 dentro dos grãos (47), o que seria vantajoso para aumentar propriedades mecânicas. Para a fase T1 foram reportados quatro locais de possível nucleação: contornos de grão, dispersoides de zircônia, vazios octaédricos, zonas GP e discordâncias (42). A Figura 8 esquematiza a disposição mais comum dos precipitados presentes nas ligas de Al-Cu-Li.

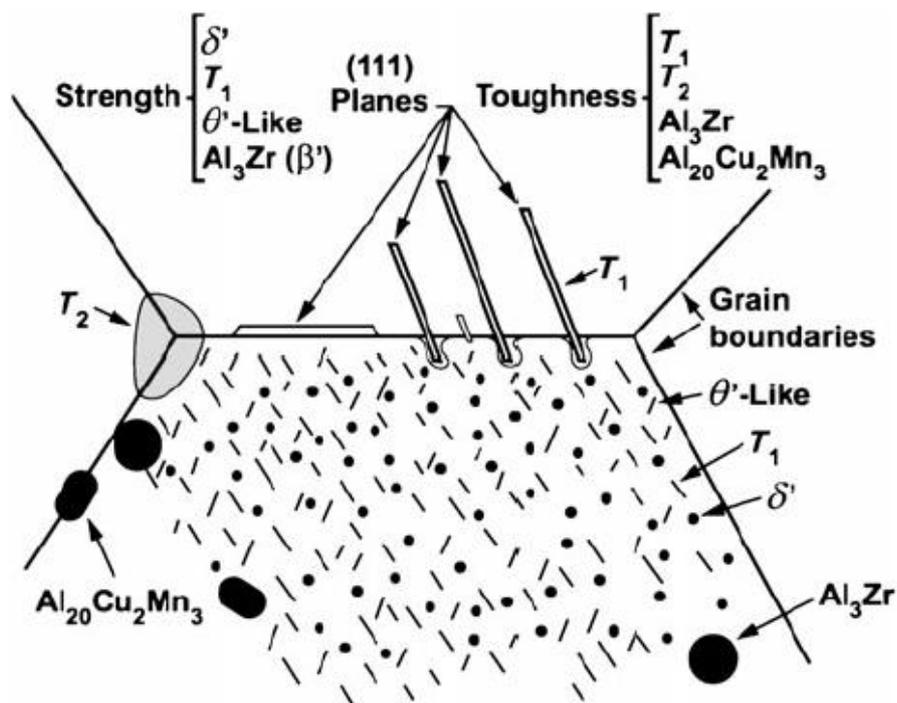


Figura 8: Microestrutura esquemática dos precipitados presentes nas ligas de Al-Cu-Li (34).

Alguns autores (48,49) analisaram microestruturas resultantes de envelhecimento a diferentes temperaturas após deformação a frio, e observaram o acúmulo de precipitados nos contornos de grão, além da formação de zonas sem precipitados ao redor desses contornos, chamadas de PFZ, em temperaturas mais altas – como acontece no T8. A alta resistência mecânica da liga 2198 resulta da microestrutura complexa obtida após esse tipo de envelhecimento, que envolve principalmente precipitados T1 e θ' , em forma de placas e finamente dispersos pela matriz, juntamente a um pequeno número de partículas δ' (48). A Figura 9 mostra as imagens encontradas por MEV (49). O tratamento T3 – envelhecimento natural após trabalho a frio – da liga 2198 resulta na tenacificação somente da fase δ' , tornando-se menos vantajoso em relação ao T8 para esta liga (48).

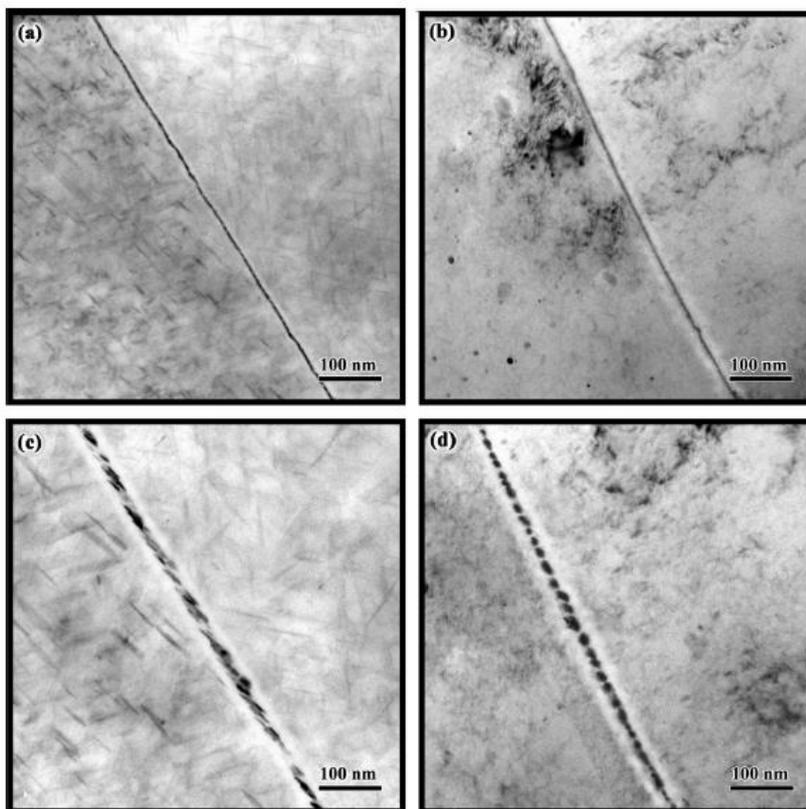


Figura 9: Microestrutura da liga 2198 envelhecida a 180°C por 5 horas com deformação prévia (a), por 5 horas sem deformação prévia (b), por 20 horas com deformação prévia (c) e por 20 horas sem deformação prévia (d) (49).

Moreto e equipe (8) compararam o comportamento em corrosão das ligas 2198-T8 e 2524-T3 (Al-Cu-Mg). Analisando o potencial de circuito aberto das ligas (Figura 10) foi observado um potencial mais negativo para a liga 2198, que pode ser explicado pela presença de lítio, elemento metálico altamente reativo. Além disso, transientes de corrente podem ser observados para ambas as ligas, o que pode ser um indicativo de corrosão por pites. A dissolução preferencial na periferia dos intermetálicos ficou visível no estudo de Moreto (Figura 11), onde se confirmou o que se sabe (50) sobre o mecanismo de corrosão localizada, que está relacionado à formação do par galvânico entre os precipitados e a matriz circundante e ao aumento do pH devido aos íons hidroxila formados durante a redução do oxigênio.

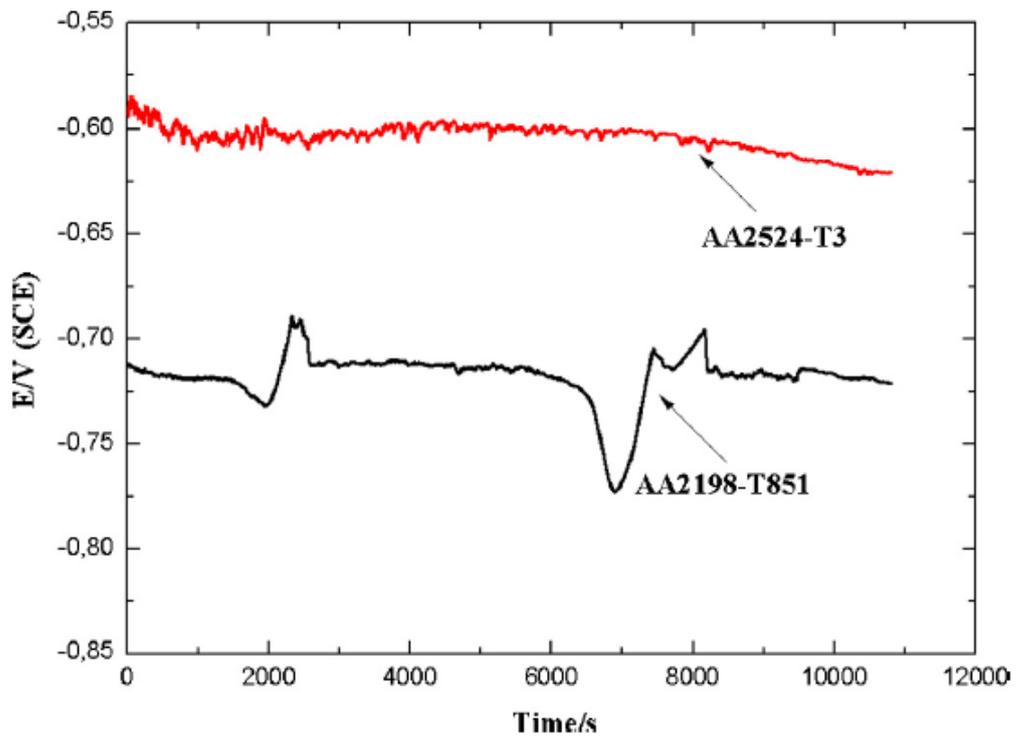


Figura 10: Curvas de OCP para as ligas AA2024 e AA2198, em NaCl 3,5% (8).

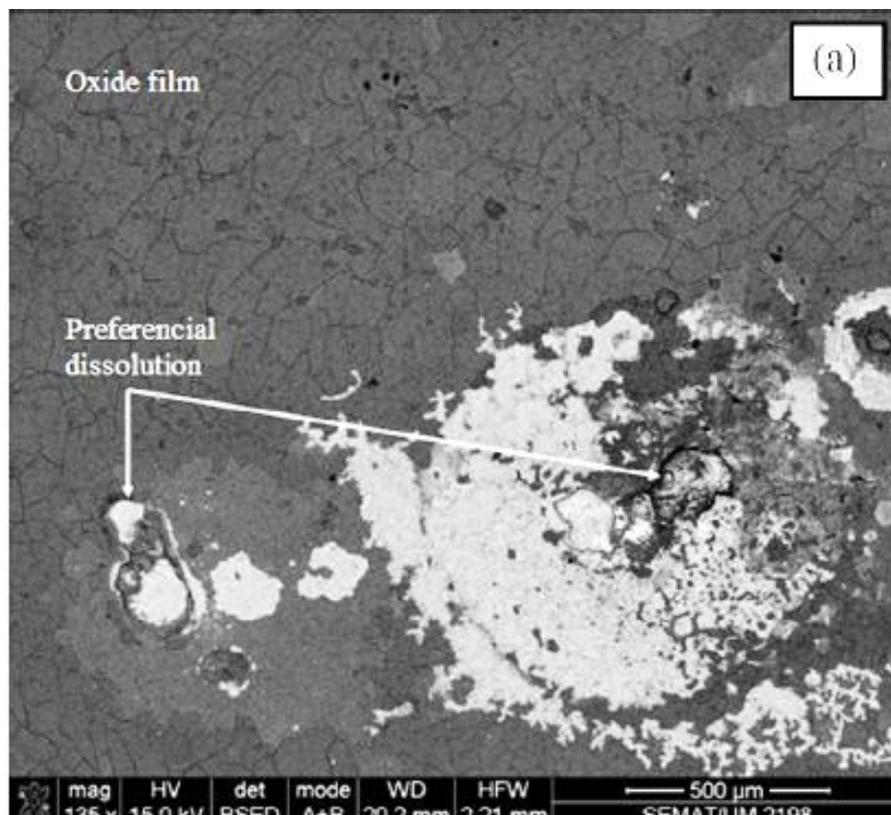


Figura 11: Corrosão preferencial da matriz adjacente aos precipitados endurecedores da liga 2198 (8).

Diversos trabalhos foram feitos (49,51,52,53) sobre o comportamento de ligas de Al-Cu-Li, onde diferentes pontos de vista foram expostos acerca dos mecanismos e funções dos precipitados em sua corrosão localizada em NaCl. Buchheit e equipe (51) atribuíram a causa da corrosão intercrystalina e intersubcrystalina da liga 2090 de Al-Li à dissolução anódica do precipitado T1. Contudo, Kumai e equipe (52) sugeriu que a dissolução preferencial da zona livre de precipitados ao longo dos contornos de grão era o que causava a corrosão intercrystalina. Ainda, de acordo com um estudo mais recente (53) em que se simulou uma liga com o precipitado T1 (Al_2CuLi) para observar seu mecanismo de corrosão em NaCl, existe uma conversão dinâmica de corrosão associada ao precipitado. Analogamente ao que ocorre com a fase S na liga AA2024-T3, inicialmente o precipitado T1 atua anodicamente em relação à matriz e a corrosão ocorre em sua superfície, que passa a ficar enriquecida em cobre devido à dissolução preferencial do lítio. Como consequência, o potencial se move em direção positiva em um maior tempo de imersão. O precipitado T1 se torna catódico em relação à matriz, levando à corrosão da matriz em sua periferia. A Figura 12 mostra a variação da corrente com o tempo para a fase T1 em matriz de alumínio (53), onde o autor observou a conversão do comportamento anódico para catódico dos precipitados após 25 horas de imersão em NaCl 3,5%. Já a Figura 13 mostra a variação de corrente com o tempo para os precipitados T1 e θ' e para a matriz de alumínio segundo I. Altenberger e equipe, evidenciando a mudança de comportamento da fase T1 em relação à matriz após um período de tempo de mais de 100 horas, em NaCl 4%.

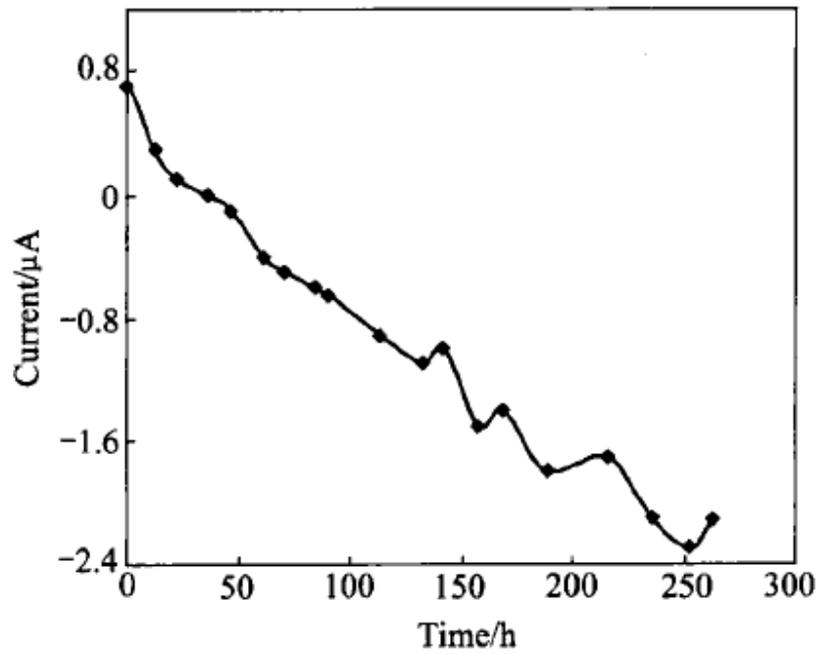


Figura 12: Variação da corrente com o tempo para a fases T1 em matriz de alumínio em solução de 3,5% de NaCl (53).

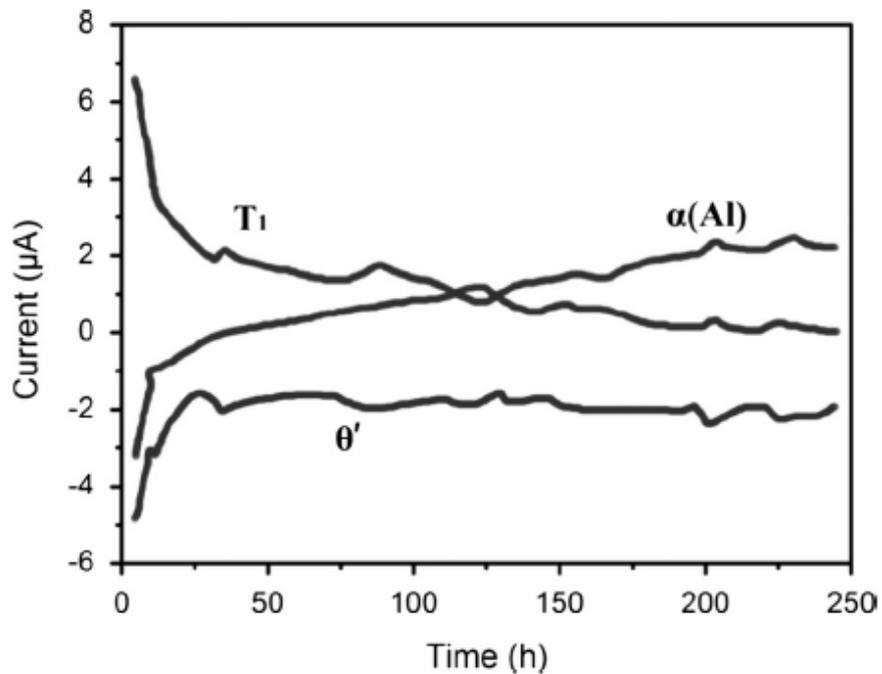


Figura 13: Variação da corrente com o tempo para as fases T1, θ' e a matriz de alumínio em solução de 4% de NaCl (pH 6,5) (54).

Em outro trabalho (55), foi estudada a corrosão localizada da liga de Al-Cu-Li 2090, onde dois tipos de corrosão por pites foram encontrados. O primeiro tipo foi atribuído à dissolução do contorno dos subgrãos da fase T1 (Al_2CuLi). Uma correlação direta entre o aumento da precipitação nos contornos desses subgrãos e o aumento dos pites foi constatada. O segundo tipo envolvia um aumento do ataque galvânico localizado do material da matriz ao redor das partículas de Al-Cu-Fe, que ocorreu randomicamente pela área da amostra. Também foi medido o pH da solução dentro de uma fenda artificial, que simulava o ambiente causado pela dissolução da matriz nas periferias dos precipitados – evento chamado *trenching*, por formar espécies de valas ao redor das partículas catódicas – e observou-se que, primeiramente, ele subiu de 5 para 7 e, depois de 100 minutos, caiu a um valor praticamente constante de 4.

Também foram feitos estudos (56, 57) sobre a dependência da corrosão localizada em relação ao tipo, tempo e temperatura de envelhecimento realizado na liga, onde encontrou-se que, para envelhecimento sem deformação prévia, as amostras apresentaram precipitados mais grosseiros nos contornos de grão e maiores zonas livres de precipitados (PFZ), o que resultou em corrosão intercrystalina mais severa (57). Amostras que passaram por trabalho a frio antes do envelhecimento apresentaram grande quantidade de pites, mas corrosão intercrystalina muito discreta (57). O tempo de envelhecimento foi menos influente na microestrutura e propriedades mecânicas finais que a temperatura, contudo, teve bastante influência no tipo de corrosão localizada presente (56). A morfologia observada foi mudando com o aumento do tempo de envelhecimento da liga – não trabalhada a frio – obedecendo à seguinte ordem: corrosão por pites e intercrystalina localizada, intercrystalina generalizada, intercrystalina localizada e, em tempos mais longos, somente pites (58). A Figura 14 apresenta as morfologias encontradas para diferentes tempos de envelhecimento de uma liga de Al-2.7Cu-1.7Li-0.3Mg (56).

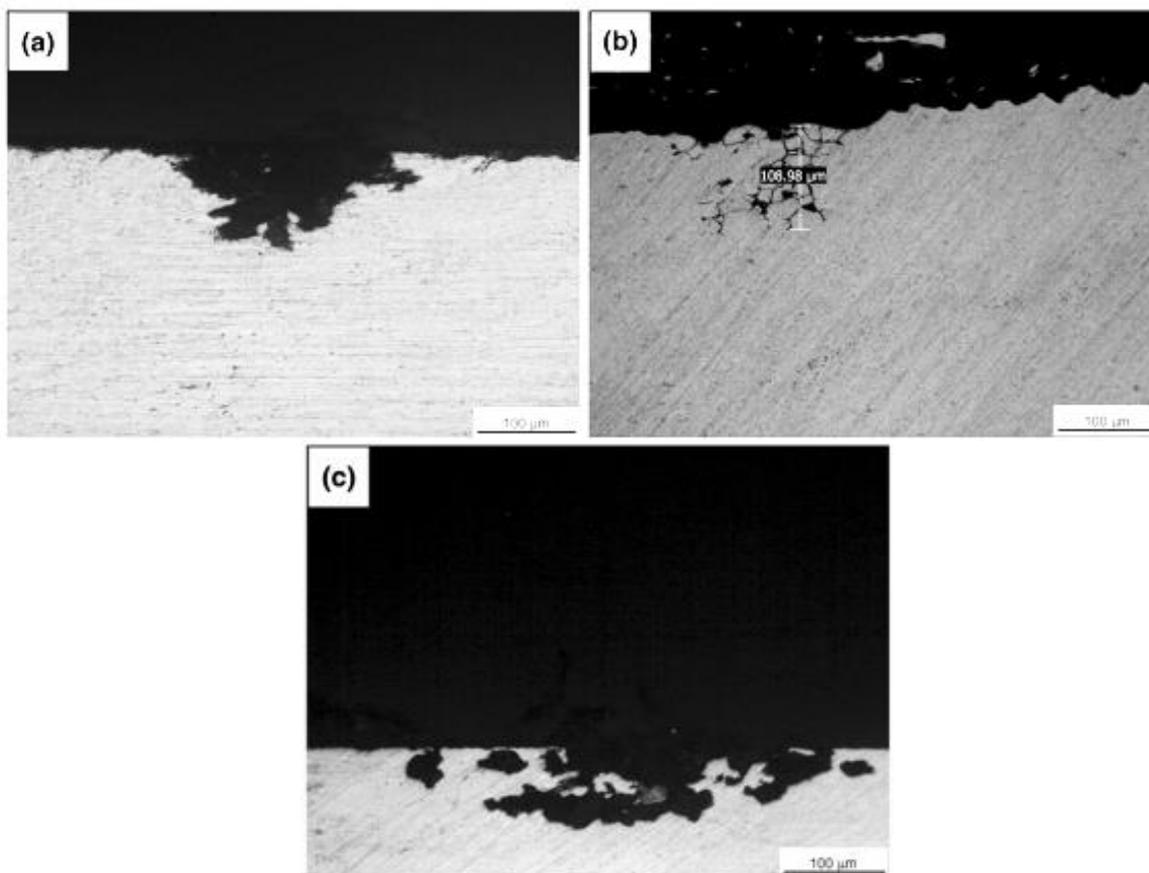


Figura 14: Morfologias de corrosão de uma liga de Al-Cu-Li sob a condição T8, envelhecida por (a) 0,5 hora, (b) 6 horas e (c) 18 horas (56).

C. Luo e equipe (58) descreveram dois tipos de corrosão localizada de uma liga de Al-Cu-Li: contínua e descontínua. Estabeleceram que a contínua foi aquela presente em locais onde houve nitidamente a formação de bolhas de gás hidrogênio durante a imersão em NaCl e, a descontínua, onde esse evento não ocorreu. Na descontínua, pares galvânicos são estabelecidos entre a matriz de alumínio e as partículas intermetálicas de Al-Cu-Fe-Mn-(Si), onde elas se comportam como cátodos locais na microcélula eletroquímica. Em consequência, a matriz ao redor dessas partículas é lentamente dissolvida. A reação de redução causa alcalinização local ao redor das partículas catódicas. O óxido de alumínio não é estável em meio alcalino ($\text{pH} > 9$), logo, não se forma produto de corrosão sobre as partículas intermetálicas catódicas. A oxidação do alumínio nas periferias dos intermetálicos produz Al^{+3} , que rapidamente é hidrolisado e produz íons H^+ , resultando na acidificação da solução dentro das valas. Íons cloreto migram para dentro da região ácida para balancear as cargas positivas produzidas pela

reação. A solução corrosiva com H^+ e Cl^- é mantida para que se evite a repassivação do alumínio nesta região de corrosão descontínua, contudo, em pites rasos a solução é facilmente varrida para fora por correntes de convecção dispersas na solução, uma vez que não existe proteção em suas cavidades. Assim, a oxidação do alumínio cessa e os pites sofrem repassivação após um curto tempo de crescimento.

Já a corrosão localizada contínua foi mais raramente encontrada e descrita como um ataque mais severo, tanto à superfície quanto em profundidade (58). Pites irregulares de mais de $10\ \mu m$ de largura e $1,8\ \mu m$ de profundidade foram observados. Também ficou evidente que a corrosão intercrystalina se conecta ao pite através de pequenas aberturas, sugerindo que ela se inicia a partir do fundo do pite e se desenvolve por uma rede sob a superfície da liga, conectando-se à superfície em certos pontos (58). A Figura 15 mostra a morfologia da corrosão contínua descrita acima.

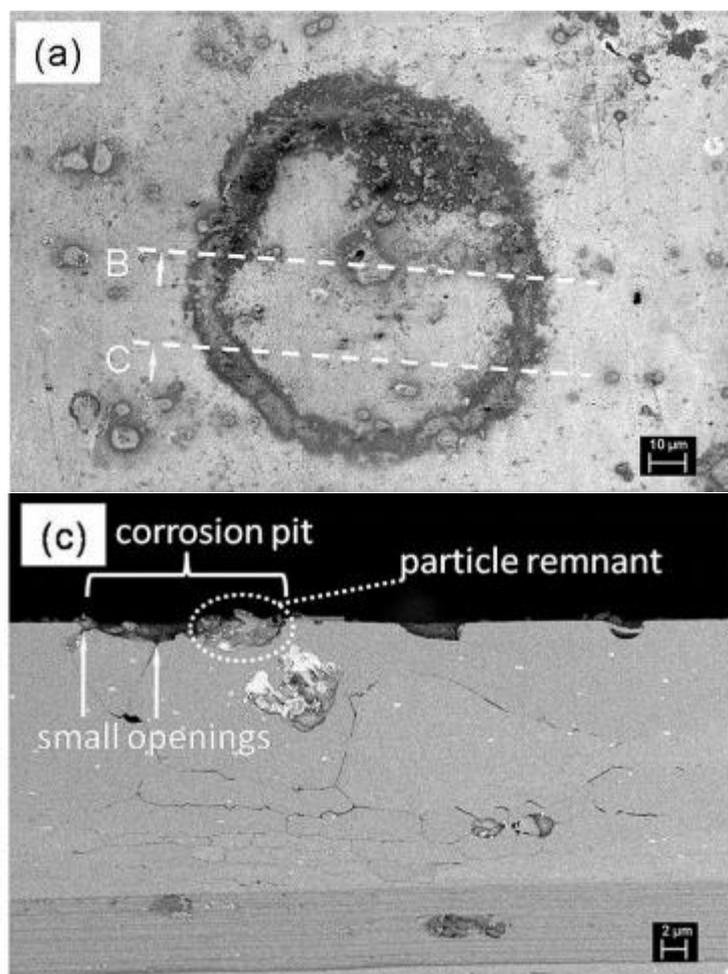


Figura 15: Vista da superfície (a) e do corte transversal (c) de uma região de corrosão contínua (58).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram duas chapas de 120 mm x 80 mm, das ligas de alumínio AA2024 sob a condição T351 (Solubilizada, laminada a frio, tratada termicamente, estirada para alívio de tensões e envelhecida naturalmente) e AA2198 sob a condição T851 (Solubilizada, laminada a frio, tratada termicamente, estirada e envelhecida artificialmente); a primeira com 1,25 mm de espessura e, a segunda, com 2,05 mm. A composição química da chapa da liga 2024-T3 foi determinada por espectroscopia de emissão ótica pelo colega de equipe Bertocello (30) e a da chapa da AA2198-T8 foi determinada pelo mesmo método pelo colega Moreto (8). Os valores determinados são apresentados na Tabela 4, juntamente aos valores da composição nominal das ligas (AA2024 e AA2198).

Tabela 4: Composição química das ligas em porcentagem de massa

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Li	Zr	Ti	Ag	Cr
AA2024	base	0,8	0,12	4,56	0,58	1,44	0,11	-	-	-	-	-
-T351												
AA2198	base	0,03	0,08	3,68	-	0,31	0,01	1,01	0,12	0,027	-	-
-T851												
AA2024	base	0,5	0,5	3,8- 4,9	0,3- 0,9	1,2-1,8	0,25	-	-	0,15	-	0,1
AA2198	base	-	-	3,2	0,5	0,5	0,35	1,0	0,11	-	0,4	-

4.2. Métodos

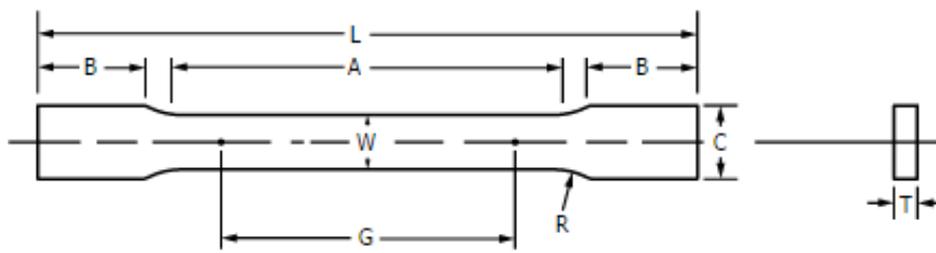
4.2.1. Preparação das amostras

Iniciou-se a preparação das amostras pelo corte das chapas com uma serra de ourives, a fim de se obter amostras retangulares de dimensões entre 1,5 e 2,0 cm². Posteriormente o acabamento das amostras foi aprimorado com uma lixa de SiC de granulometria #180 até que os cantos vivos fossem completamente removidos, para prosseguir à preparação das superfícies. Para o lixamento das superfícies foram utilizadas lixas de SiC com granulometrias #1200, #2400 e #4000 progressivamente

mais finas, usando-se água destilada e detergente neutro para lubrificar e dar brilho. O polimento das amostras foi feito com um pano AMA (Arotec), na politriz DP-10 (Panambra – Struers), usando-se pasta de diamante JP-1 (0 a 2 micra), água e detergente, a fim de se obter uma superfície especular. Após a lavagem das amostras com água destilada e etanol, seguida de secagem com ar frio, cada uma delas foi presa a um fio de cobre por um furo em sua base previamente feito com uma furadeira e tiveram uma área isolada com tinta verniz vermelha e posteriormente medida com paquímetro digital, tendo entre 0,5 e 1,0 cm². Dessa forma se obtiveram os eletrodos de trabalho para os ensaios que serão descritos posteriormente.

4.2.2. Confeção dos corpos-de-prova para ensaios sob tensão mecânica

Foram confeccionados corpos-de-prova da liga 2024-T3 para a realização de voltametrias cíclicas dos mesmos sob tensão. Utilizou-se um modelo de corpo-de-prova semelhante ao descrito pela norma ASTM B557 – 15 (61), apresentado na Figura 18 para ensaio de tração de metais. Iniciou-se cortando retângulos de aproximadamente 60 mm de altura e 4 mm de largura com a serra de ourives. Em seguida foram marcados dois semicírculos, um de cada lado e no centro dos corpos-de-prova, visando deixar uma largura de 2,35 a 2,50 mm como região do pescoço dos corpos-de-prova, como é ilustrado na Figura 19. Com uma micro retífica buscou-se limar os corpos-de-prova conforme a marcação feita, para produzir o pescoço onde a deformação deveria acontecer. A espessura dos corpos-de-prova foi reduzida com uma lixa de granulometria #180 até 0,85 mm. Depois de conformados, os corpos-de-prova passaram pelo mesmo processo de lixamento das outras amostras, descrito anteriormente.



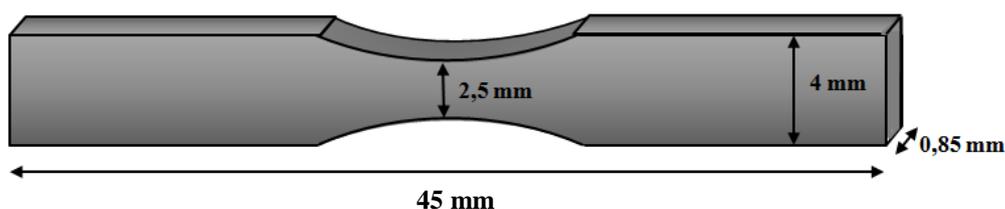


Figura 19: Ilustração dos corpos-de-prova confeccionados e suas dimensões.

4.2.3. Fluxograma experimental

A grande maioria dos procedimentos experimentais deste trabalho foram realizados nas instalações do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR). As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM). Também foi utilizado o microdurômetro do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM). O fluxograma da Figura 16 esquematiza as etapas práticas do trabalho, onde as abreviaturas VC, OCP, MO e MEV correspondem, respectivamente, a Voltametria Cíclica, *Open Circuit Potential* (Potencial em Circuito Aberto), Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

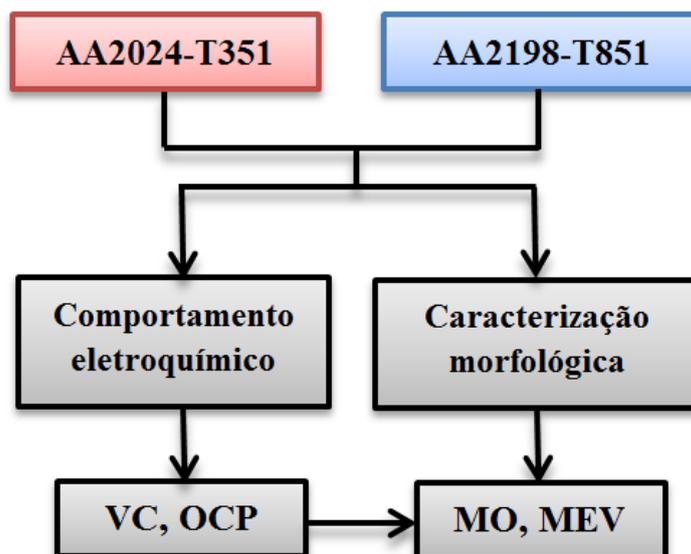


Figura 16: Fluxograma dos principais procedimentos conduzidos.

4.2.4. Microscopia

A fim de caracterizar as ligas AA2024-T3 e AA2198-T8 Para a realização da microscopia ótica foi utilizado um microscópio Olympus BX-51, equipado com contraste de interferência diferencial e filtros de polarização, acoplado a uma câmera Olympus DP-20. Para revelar as microestruturas das ligas 2024 e 2198 uma amostra de cada foi imersa durante 20 segundos em reagente Keller (2,5 ml HNO₃, 1,5 ml HCl, 1,0 ml HF e 95 ml de água destilada) e em seguida limpa com água destilada para então ser observada.

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) utilizando o microscópio de bancada TM-3000, equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A tensão de trabalho utilizada foi de 15 kV e a altura de trabalho variou entre de 7 a 9 mm. As imagens foram obtidas com a utilização de elétrons retro-espalhados (BEI).

4.2.5. Técnicas eletroquímicas

4.2.5.1. Voltametria Cíclica

Varreduras de voltametria cíclica (VC) e medidas do potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos em solução de NaCl 0,1 mol/L, aerada e a 25°C. Como eletrodo de referência foi utilizado um de Ag/AgCl com potencial de 281 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (Standard Hydrogen Electrode, SHE). Esse eletrodo foi periodicamente comparado a um eletrodo comercial (Hg/Hg₂Cl₂, KCl 3,5 M) e sempre guardado em local escuro para evitar redução de AgCl. Uma grade de platina foi usada como contra-eletrodo.

As curvas de voltametria cíclica foram realizadas para determinação do potencial de pite (E_{pite}) e do potencial de repassivação (E_{rep}). As varreduras iniciaram na parte catódica da curva no potencial de -1000 mV no sentido da parte anódica, sendo que o programa foi ajustado para que a varredura retornasse quando atingisse uma densidade de corrente máxima de aproximadamente 2 mA.cm². As medidas foram realizadas com taxas de varredura de 0,1 mV/s a 50 mV/s.

No caso do OCP, o potencial foi medido durante 16 horas para amostras das duas ligas. Para ambas as técnicas utilizou-se um potenciostato Autolab modelo PGSTAT100, acoplado a um computador para a aquisição de dados utilizando o software Nova 1.12, de fabricação da Metrohm Autolab B.V.

Para determinar os potenciais de pite e repassivação foi estabelecido um procedimento padrão. Após a determinação dos potenciais, escolheu-se convenientemente um potencial abaixo do E_{pite} em que se desejou observar qual evento ocorreria principalmente, no qual se polarizou uma amostra da liga 2024-T3, a fim de posteriormente analisá-la por microscopia ótica.

4.2.5.2. Voltametria cíclica sob tensão mecânica

Foram feitas quatro indentações no centro do pescoço de cada corpo-de-prova, distantes aproximadamente 3 mm longitudinalmente (no sentido da maior dimensão dos mesmos) e 2 mm transversalmente, formando um retângulo. Para isso, se fez uso do microdurômetro eletrônico Mitutoyo do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), onde se utilizou carga de 1 kg, permitindo um polimento subsequente sem remover as marcas.

Os corpos-de-prova confeccionados foram presos a uma morsa pequena de aço inoxidável (Figura 20) por 4 parafusos de aço carbono, apertados por uma chave Allen. Em seguida foram tensionados com o auxílio de uma chave allen número 5, que girou o parafuso até completar 360 graus. A deformação gerada foi medida usando o *software* Image J, conforme a Figura 21.

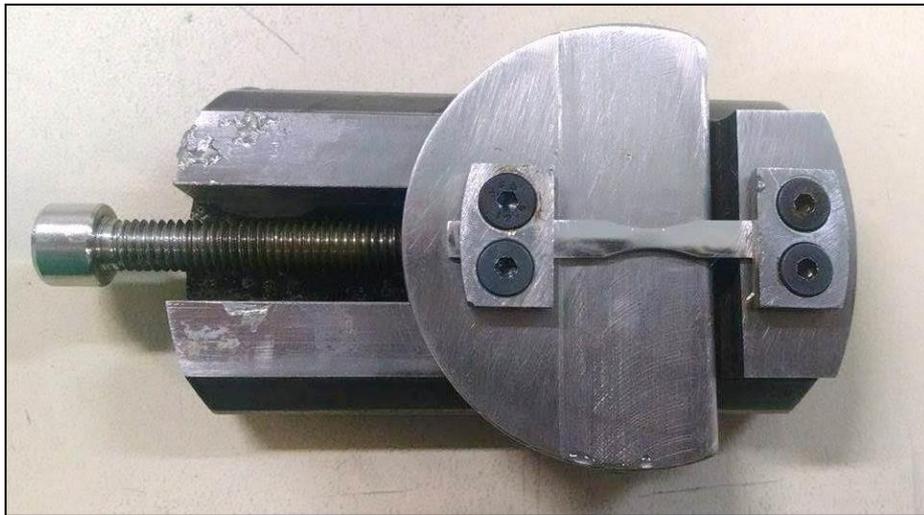


Figura 20: Morsa utilizada para tensionar os corpos-de-prova.

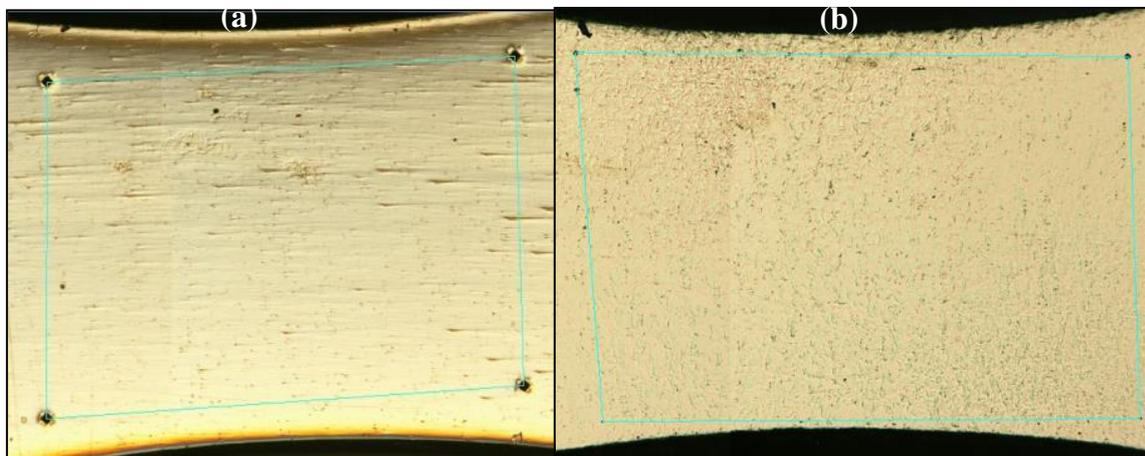


Figura 21: Medidas das distâncias das indentações (a) antes e (b) após a deformação

O alongamento percentual (ϵ) causado em cada amostra foi calculado conforme a seguinte fórmula:

$$\epsilon = (L_2 - L_1/L_1) * 100$$

Onde L_1 é a distância inicial entre as indentações e L_2 o comprimento final, após a aplicação de tensão. O resultado foi positivo para as indentações longitudinais, no sentido da tração, e negativo para as transversais, que se aproximaram com a aplicação de tensão. Os valores percentuais variaram de 3,5 a 3,8 para as longitudinais e de 0,6 a 1,5 para as transversais. A variação pode ter sido decorrente da não uniformidade dos pescoços dos corpos-de-prova, já que foram feitos à mão.

Após as medidas de deformação, prosseguiu-se aos ensaios de voltametria cíclica a 1 e 10 mV/s. Para isso, uma área de 1 a 2 mm² dentro do retângulo de

indentações foi isolada com fita adesiva e resina epóxi, de modo a evitar corrosão por frestas durante o ensaio. As áreas foram fotografadas pela câmera do microscópio ótico e precisamente medidas pelo *software* Image J. Em seguida foi preciso colar com resina epóxi, sobre a fita adesiva ao redor da área isolada, a seção de um cano plástico com altura de aproximadamente 8 mm, que posteriormente funcionaria como célula eletroquímica para a voltametria.

Também foi realizado um OCP em que se deformou, em solução, o correspondente a 120 graus a cada 5 minutos de ensaio, até completar 360 graus. A deformação total foi medida pelo *software* Image J após o término dos testes e remoção da célula eletroquímica, resultando em 1%. Supondo uma aplicação de tensão uniforme, considerou-se 0,33% de deformação a cada 5 minutos. Neste caso a deformação foi consideravelmente menor, indicando que, além da não-uniformidade do pescoço, houveram problemas mecânicos em apertar os parafusos: pode ter havido escorregamento dos corpos-de-prova durante a aplicação de tensão. Uma forma de solucionar este problema seria reduzir ainda mais a espessura dos corpos-de-prova, ou usiná-los para um encaixe ideal dos mesmos à morsa.

4.2.5.3. Voltametrias cíclicas em eletrólito ácido

Foram realizadas voltametrias cíclicas em meio ácido, para as quais fabricou-se uma solução a partir de HCl 0,1 mol/L P.A. Diluiu-se essa solução em água destilada até se obter uma concentração de H^+ de 0,01 mol/L. Esta, por sua vez, foi diluída em NaCl 0,1 mol/L, até que se obtivesse uma concentração de 0,000316 mol/L, com pH igual a 3,5 – medido com peagâmetro.

4.2.5.4. Voltametrias cíclicas com agitação

Amostras das duas ligas foram submetidas a ensaios com agitação simultânea, nos quais se utilizou um agitador Prolab, a uma rotação contínua de 360 RPM, com o auxílio de uma barra magnética que ficou dentro da célula eletroquímica, logo abaixo dos eletrodos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização microestrutural das ligas

As microestruturas das ligas 2024-T3 e 2198-T8 reveladas pelo reagente Keller são apresentadas na Figura 22.

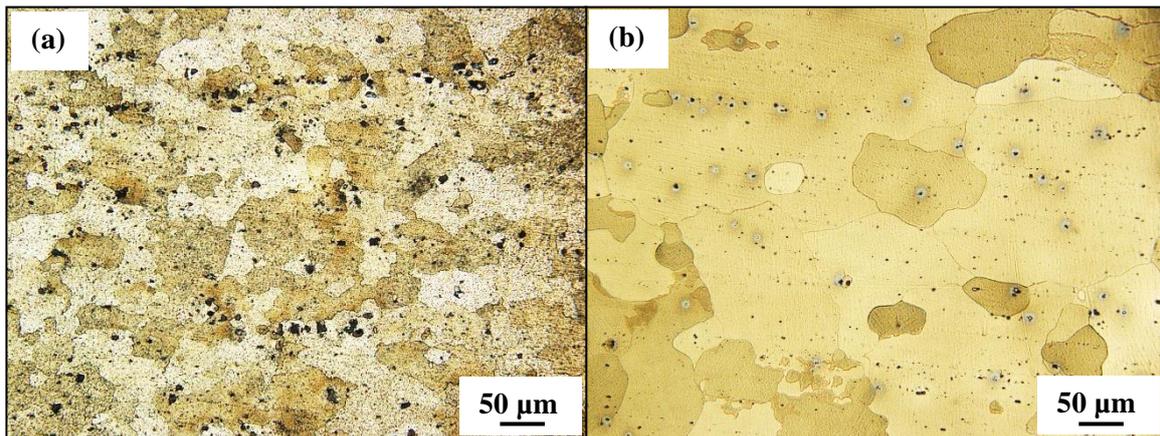


Figura 22: Imagens de MO das microestruturas da AA2024-T3 (a) e AA2198-T8 (b).

As imagens revelaram que os grãos da AA2024-T3 são consideravelmente menores e praticamente equiaxiais, enquanto os da AA2198-T8 têm tamanhos variáveis, e, em geral, bem maiores. Já é possível observar que os precipitados (em preto) da AA2198-T8 são menores que os da AA2024-T3.

A Figura 23 apresenta imagens de MO e MEV (BEI) dos precipitados presentes na matriz de alumínio da AA2024-T3, indicando a composição de dois deles encontradas por EDS.

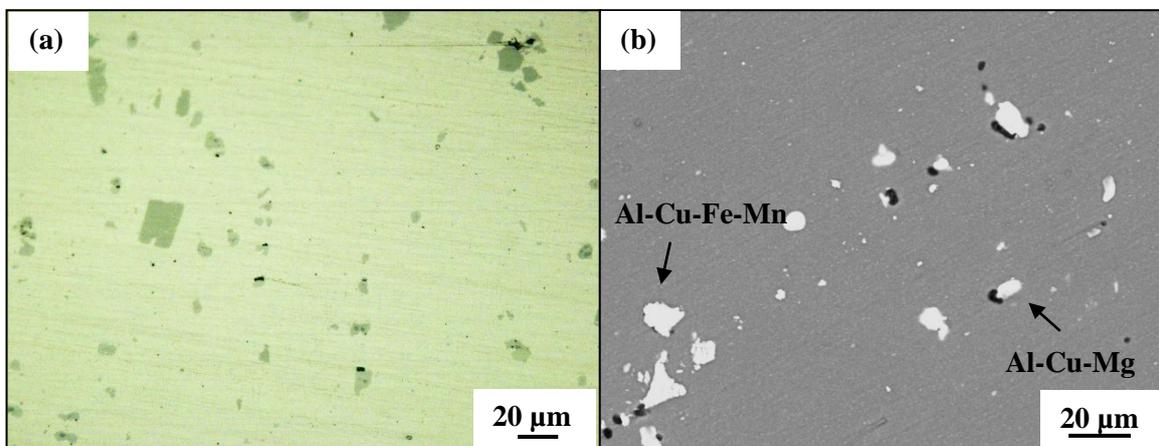


Figura 23: Imagens de (a) MO e (b) MEV (BEI) mostrando os principais precipitados da AA2024-T3.

A Figura 24 tem imagem de MO dos precipitados que ficaram visíveis. A análise de EDS não detectou precipitados da fase T1 (Al_2CuLi), por problemas do equipamento em detectar o elemento Li. Foram encontrados precipitados de Al-Cu e Al-Cu-Mg.

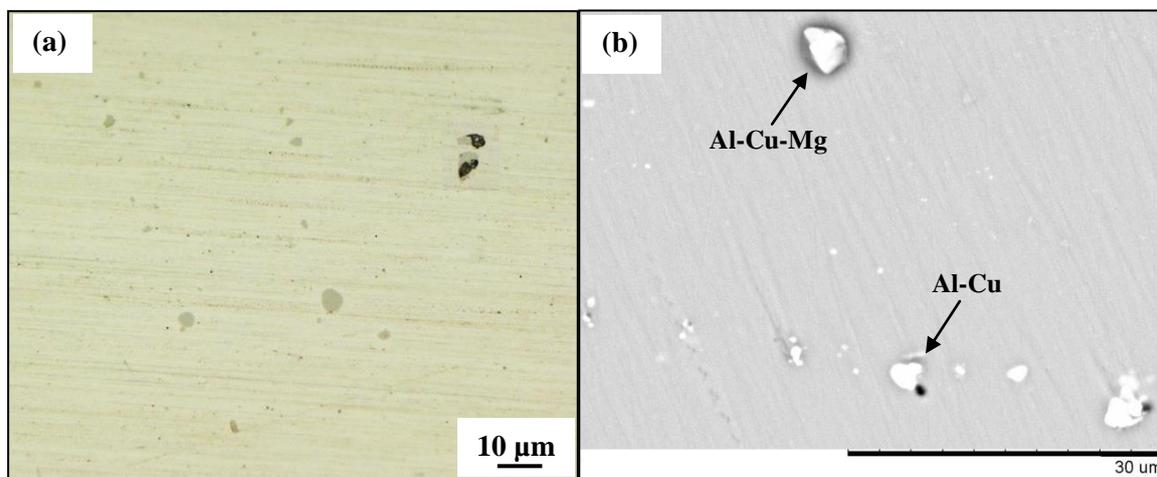


Figura 24: Imagens de (a) MO e (b) MEV (BEI) mostrando os precipitados visíveis da AA2198-T8.

5.2. Ensaios realizados para a AA2024-T3

5.2.1. Potencial em circuito aberto (OCP)

A medida de OCP realizada para a liga 2024-T3 (Figura 25) mostrou que o potencial de corrosão da mesma se estabilizou em aproximadamente -335 mV após 21 minutos. As imagens da superfície da amostra após as 16 horas de ensaio são exibidas na Figura 26. As mesmas mostram claramente duas morfologias de corrosão diferentes e bem demarcadas. Uma delas, a mais alaranjada (Figura 26-a), provavelmente corresponde aos primeiros eventos que ocorrem durante a imersão da liga em NaCl, que são a dissolução preferencial do alumínio e do magnésio da fase S e a da matriz adjacente a alguns intermetálicos de Al-Cu-Fe-Mn (Figura 26-d), provocando o fenômeno de *trenching*, isto é, formação de valas ao redor desses precipitados (22). Essa dissolução ao redor dos intermetálicos também ocorreu ao redor da fase S, devido à inversão de comportamento anódico para catódico que ela sofre. A outra morfologia, mais clara e rodeada por anéis de produto de corrosão, muitas vezes contendo pites estáveis sob domos de produto de corrosão, mencionados por Glenn e equipe (31) – quando analisada em maior magnitude (Figura 26-c), mostra que contém corrosão intercrystalina, provavelmente da fase S precipitada dentro dos mesmos durante o envelhecimento.

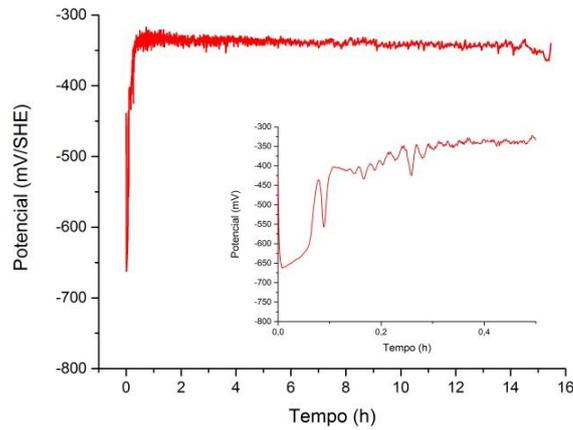


Figura 25: Curva obtida para o ensaio de OCP da liga 2024-T3 por 16 horas, com detalhe para os primeiros 30 minutos.

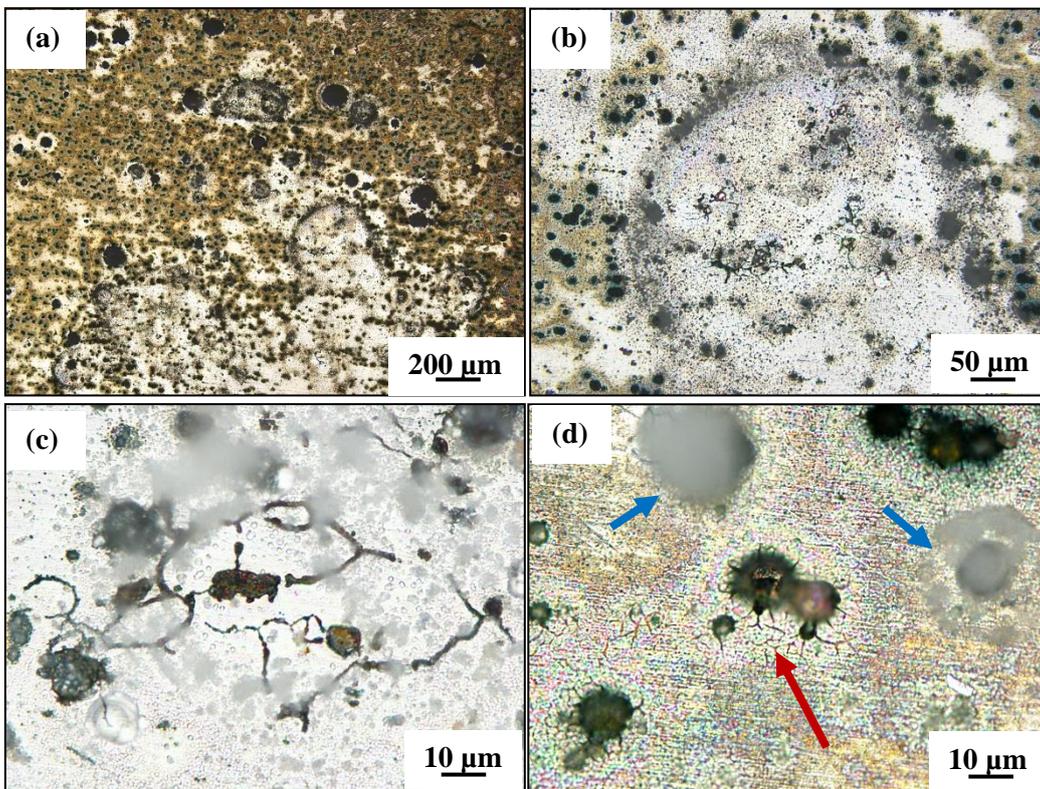


Figura 26: Imagens de MO em diferentes magnificações mostrando as diferentes morfologias de corrosão da AA2024-T3 imersa em NaCl 0,1 mol/L por 16 horas (a), semicírculos de produto de corrosão (b), corrosão intercrystalina (c) e dissolução da matriz adjacente aos precipitados catódicos, com formação de sulcos apontados pela seta vermelha e pites estáveis apontados pelas setas azuis (d).

5.2.2. Voltametrias cíclicas

As voltametrias feitas a 0,1, 1, 10, 20 e 50 mV/s apresentaram os resultados presentes na Figura 27, com os potenciais de pite e repassivação (1 e 2) indicados por setas. Os mesmos foram agrupados para fins de comparação de seus comportamentos eletroquímicos na Figura 27-f.

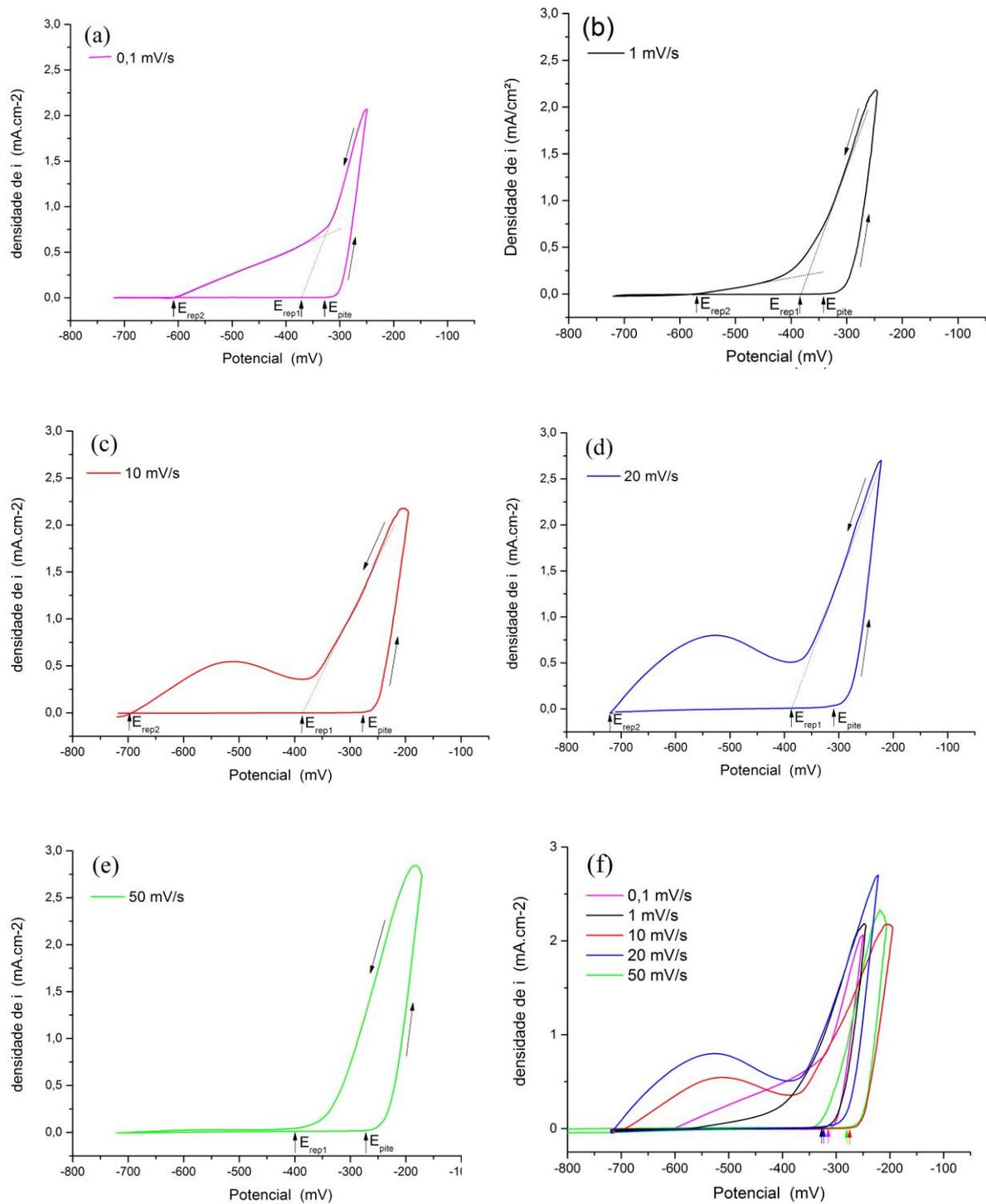


Figura 27: Voltamogramas da liga 2024-T3 a 5 velocidades diferentes (a-e) e compilação das 5 curvas (f) em NaCl 0,1 mol/L.

A partir dos voltamogramas pôde-se concluir a presença de dois eventos eletroquímicos diferentes, um deles mais precisamente estabelecido em relação ao potencial – que, devido à alta densidade de corrente, atribui-se à corrosão por pites – e, outro, aparentemente mais dependente do tempo. Na varredura mais lenta ficou visível uma inflexão que se iniciou acima de 0,75 mA/cm² (maior densidade de corrente), a 1 mV/s essa inflexão iniciou abaixo de 0,5 mA/cm² e, a 10 mV/s, deixou de ser uma inflexão e tornou-se um pico separado, evidenciando que um segundo fenômeno corrosivo ocorre após a repassivação quase completa do primeiro fenômeno a esta velocidade, mas depende mais do tempo para se desenvolver que o primeiro. Tal conclusão está de acordo com o que já havia sido encontrado (17, 28, 30).

O pico encontrado após o retorno da varredura não ficou mais aparente na varredura mais rápida, realizada a 50 mV/s. Essa é mais uma evidência de que o segundo fenômeno depende do tempo para seu desenvolvimento, pois significa que, a essa velocidade, o tempo é suficiente somente para a nucleação e repassivação da corrosão por pites. A Tabela 5 contém os potenciais de pite e repassivação obtidos em cada voltametria para a AA2024-T3.

Tabela 5: Potenciais de pite e repassivação da liga 2024-T3

	E_{pite} (mV/SHE)	E_{rep1} (mV/SHE)	E_{rep2} (mV/SHE)
0,1 mV/s	-315	-365	-604
1 mV/s	-320	-385	-570
10 mV/s	-275	-386	-698
20 mV/s	-320	-379	-720
50 mV/s	-275	-400	-

A Figura 28 apresenta as micrografias obtidas após os ensaios conduzidos de voltametria cíclica, evidenciando a presença de pites e ataque intercrystalino em cada uma delas.

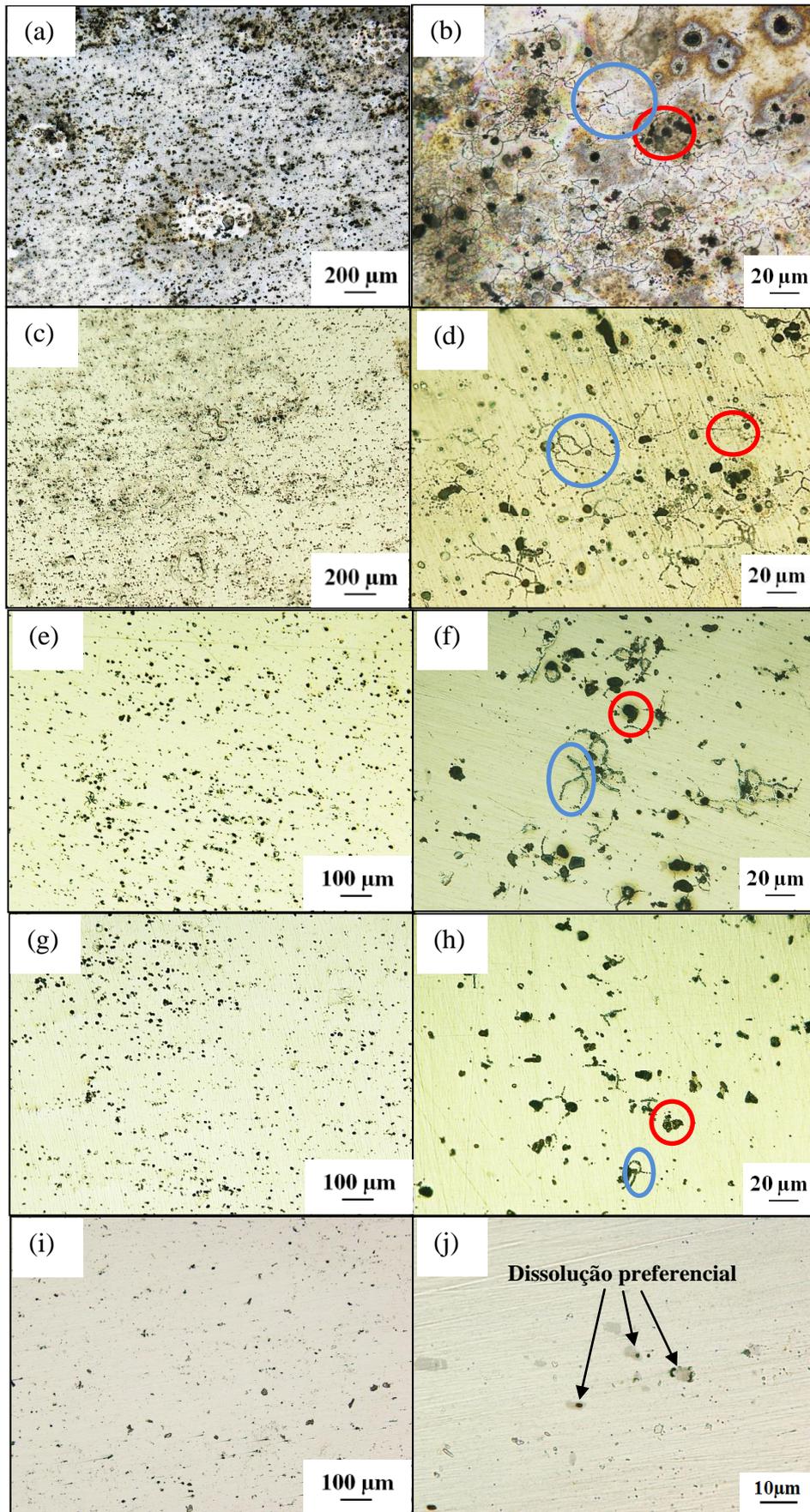


Figura 28: Superfície da AA2024-T3 após voltametria a 0,1 mV/s (a,b), 1 mV/s (c,d), 10 mV/s (e,f), 20 mV/s (g,h) e 50 mV/s (i,j) em NaCl 0,1 mol/L. Nas imagens à direita, o círculo vermelho indica corrosão por pites e, o azul, intercristalina.

Como ficou visível nas imagens de microscopia ótica, as voltametrias mais lentas apresentaram maior intensidade de ataque intercrystalino – ainda que seja difícil quantificá-lo somente por imagens de topo. A amostra submetida à voltametria a 50 mV/s não apresentou ataque nos contornos de grão, e tornou-se difícil afirmar a existência de pites pelas imagens de topo, apesar do voltamograma ter apresentado densidade de corrente compatível com corrosão por pites. Esse fato pode ser atribuído à menor carga total a que a amostra foi submetida, uma vez que a varredura levou muito pouco tempo, que não foi suficiente para a nucleação de pites estáveis. Observou-se dissolução preferencial em zonas dos precipitados em que provavelmente havia alumínio ou magnésio junto ao elemento cobre, mais nobre. Pode-se inferir, pela análise feita de todas as micrografias e voltamogramas, que o evento observado no retorno das varreduras corresponde à repassivação da corrosão intercrystalina, que é mais lenta que a repassivação dos pites, concordando com Bertocello e equipe (30).

5.2.3. Testes para compreensão da relação entre corrosão intercrystalina e pites

Até então não há na literatura menções à dependência ou não da corrosão intercrystalina em relação à corrosão por pites na AA2024-T3. Ainda que se tenha estudado a existência de um potencial de transição entre um tipo e outro de corrosão localizada (17), não se encontrou uma condição em que o ataque intercrystalino ocorresse mesmo na ausência de pites. Assim, realizaram-se voltametrias cíclicas a 1 e a 10 mV/s até um potencial aproximadamente 40 mV/SHE antes do potencial de pite, cujos resultados são apresentados na Figura 29.

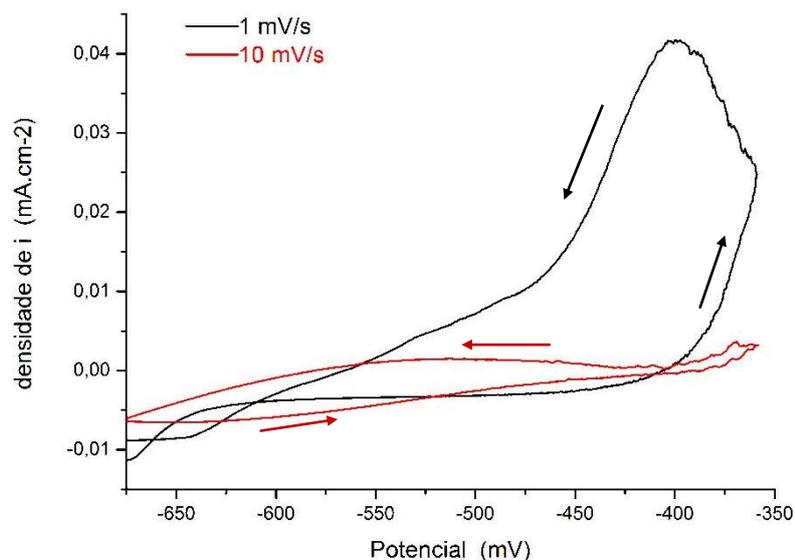


Figura 29: Voltamogramas da AA2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L com inversão de sentido de varredura 40 mV/SHE antes do potencial de pite.

Pôde-se notar que a densidade de corrente subiu muito pouco, mesmo na varredura mais lenta, indicando que provavelmente não houve nucleação de pites – ao menos de pites estáveis. Foi necessário analisar a superfície da amostra por microscopia ótica após a voltametria a 1 mV/s para tentar compreender o evento ocorrido durante este ensaio (Figura 30).

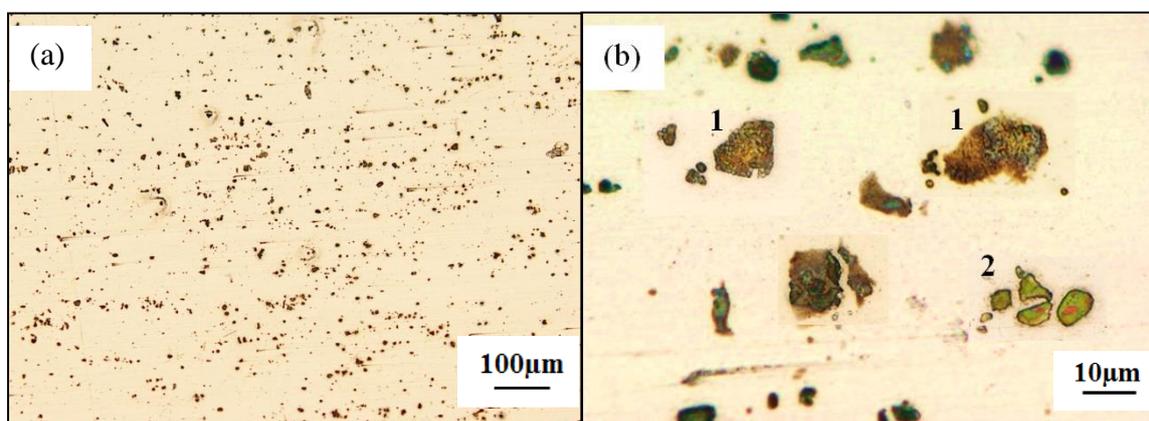


Figura 30: Superfície da liga 2024-T3 após voltametria a 1 mV/s com inversão de sentido de varredura 40 mV/SHE antes do potencial de pite; 1: Al-Cu-Fe-Mn e 2: fase S.

As imagens da superfície não mostraram ataque intercrystalino, sugerindo que o mesmo precisa da ocorrência da corrosão por pites para se desenvolver, e não somente de tempo, como cogitado anteriormente. Por outro lado, o que se observou foi o provável ataque preferencial de elementos menos nobres presentes nos precipitados de

Al-Cu-Fe-Mn e da fase S, contudo sem a ocorrência de *trenching* (formação de sulcos na matriz ao redor dos precipitados), talvez por não se ter dado tempo suficiente.

Também foi feita uma voltametria da AA2024-T3, a 1 mV/s, em que se parou o ensaio logo após o pico de densidade de corrente correspondente à corrosão por pites, isto é, no início da repassivação dos mesmos, para observar na amostra se já havia ataque nos contornos de grão. Verificou-se que ocorreu um ataque aparentemente menos intenso nos contornos de grão (apontado pela seta na Figura 31-b) comparado ao que a varredura completa havia causado à mesma velocidade, o que sugere que o ataque aos contornos de grão começa a ocorrer antes da completa repassivação dos pites, a essa taxa de varredura.

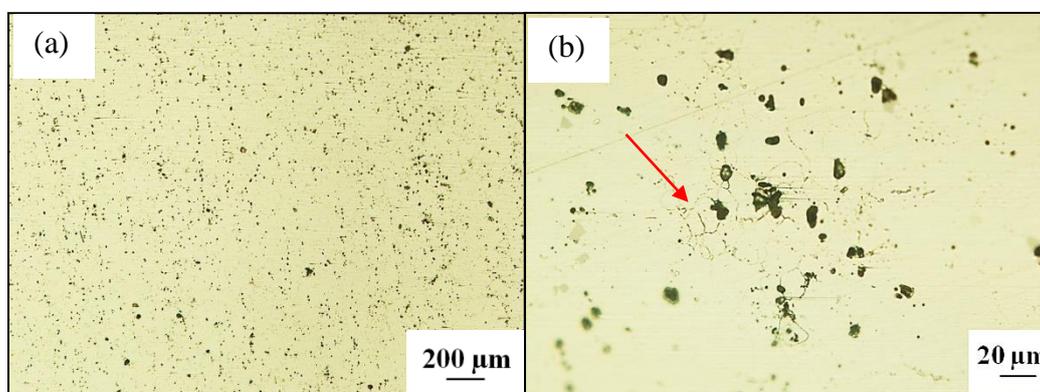


Figura 31: Superfície da liga 2024-T3 após voltametria a 1 mV/s interrompida no início da repassivação da corrosão por pites.

Foi feita uma cronoamperometria da AA2024-T3 no potencial fixo de -515 mV/SHE – potencial correspondente ao máximo de densidade de corrente do pico reverso a 10 mV/s, atribuído à corrosão intercrystalina – por 5 horas. Visou-se testar a influência de períodos mais longos de tempo, na ausência de pites, para o desenvolvimento do ataque nos contornos de grão. Como é possível visualizar na Figura 32, os contornos de grão não foram atacados. O que se observa é o ataque à matriz ao redor dos precipitados, similarmente ao que se havia observado na Figura 26-a, indicando que, das duas morfologias de corrosão que se formam durante o OCP, esta é provavelmente a primeira a se formar, ainda em potenciais mais baixos. Esse ataque formou um produto de corrosão que acabou protegendo a superfície de um ataque mais danoso.

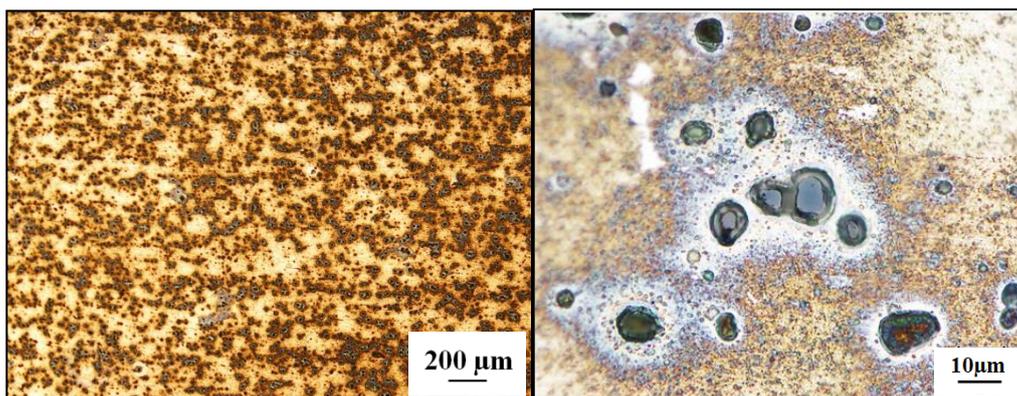


Figura 32: Superfície da liga 2024-T3 após polarização em -515 mV/SHE por 5 horas.

5.2.4. OCP com aplicação de tensão simultânea

O ensaio de OCP com aplicação de tensão simultânea teve como resultado a curva apresentada na Figura 33, onde foram indicados os momentos em que se aplicou tensão mecânica para tracionar o corpo-de-prova. Este giro representou aproximadamente 0,33% de deformação longitudinal, totalizando 1% após uma volta, ao final do ensaio.

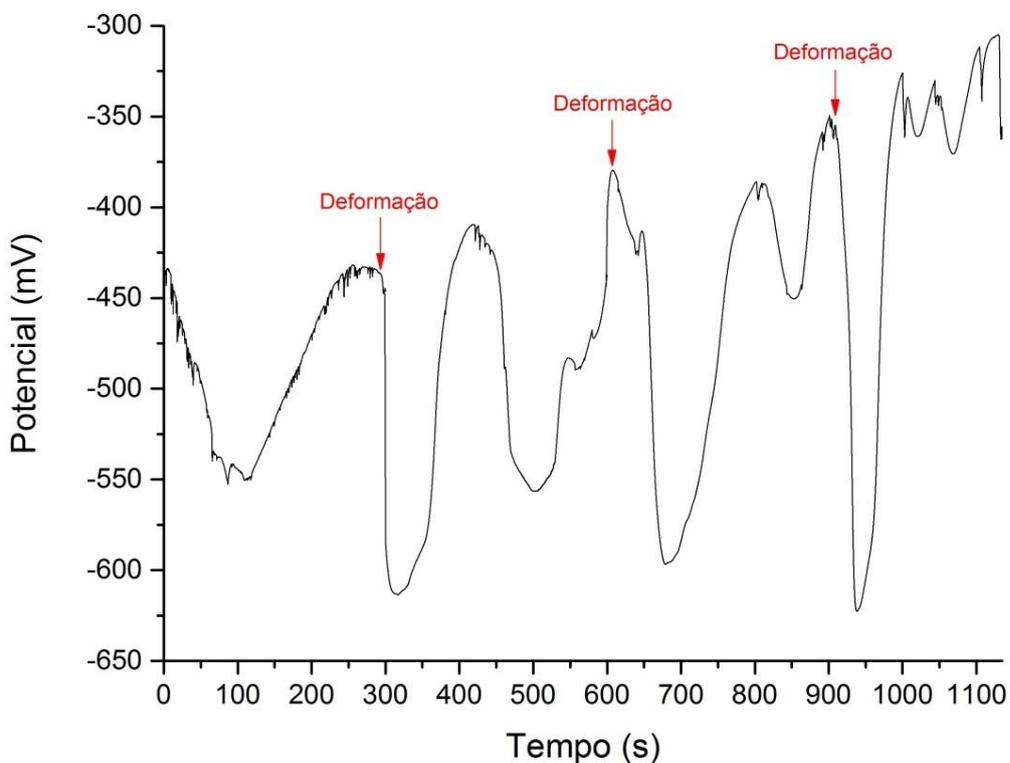


Figura 33: OCP com deformações simultâneas para a liga 2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L.

Apesar de o ensaio ter sido feito em um período anterior à estabilização do potencial de corrosão da liga, a curva já mostra uma queda do potencial de corrosão da mesma, de aproximadamente 200 mV/SHE na primeira deformação e 225 mV/SHE na segunda, onde houve uma variação no início da queda devido a uma aplicação de tensão provavelmente não uniforme, uma vez que foi feita manualmente. Já a terceira aplicação de tensão provocou uma queda ainda maior de potencial, de aproximadamente 275 mV/SHE. Após as quedas o potencial foi retornando ao normal, pois o filme de óxido foi sendo rapidamente reformado.

As quedas de potencial eram esperadas, já que se criou uma situação conveniente para o acúmulo de solução em várias regiões nas quais o filme de óxido foi localmente destruído, aumentando a suscetibilidade à corrosão da liga nesta condição. Com este ensaio provou-se que a resistência à corrosão da liga 2024-T3 tensionada é menor que da mesma liga não tensionada, porém que, em meio aerado – como o da solução de NaCl 0,1 mol/L utilizada como eletrólito – o filme se forma novamente com certa rapidez – no ensaio, entre 1 minuto e meio e 3 minutos.

5.2.5. Voltametrias cíclicas dos corpos-de-prova tracionados

As voltametrias cíclicas feitas com os corpos-de-prova tensionados da liga 2024-T3 resultaram nas curvas apresentadas na Figura 34, que já as traz em comparação às voltametrias feitas sem aplicação de tensão.

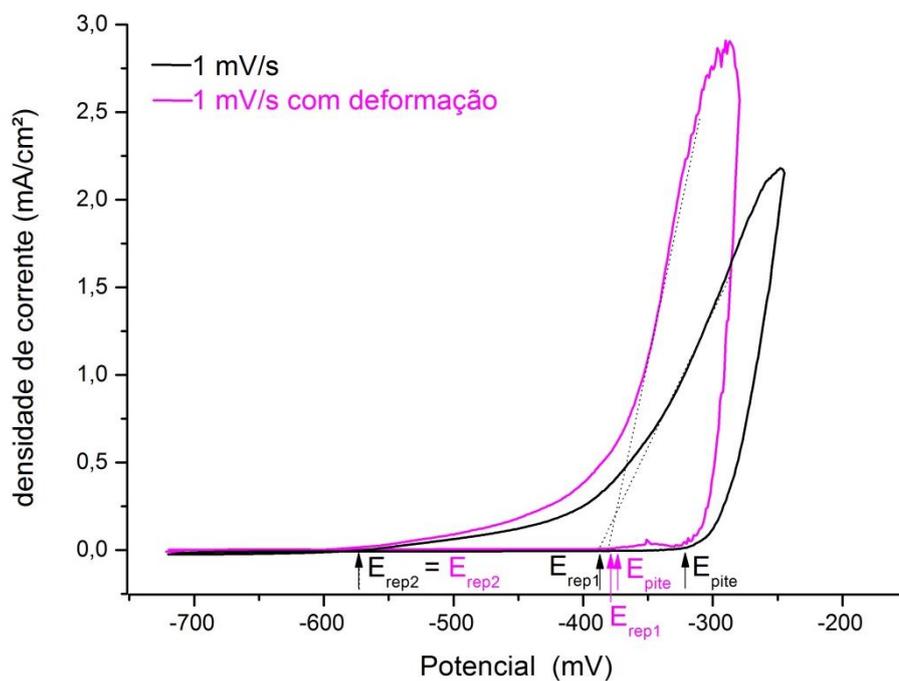


Figura 33: Comparação das voltametrias cíclicas da liga 2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L a 1 mV/s com e sem pré-deformação de 3,5% longitudinalmente.

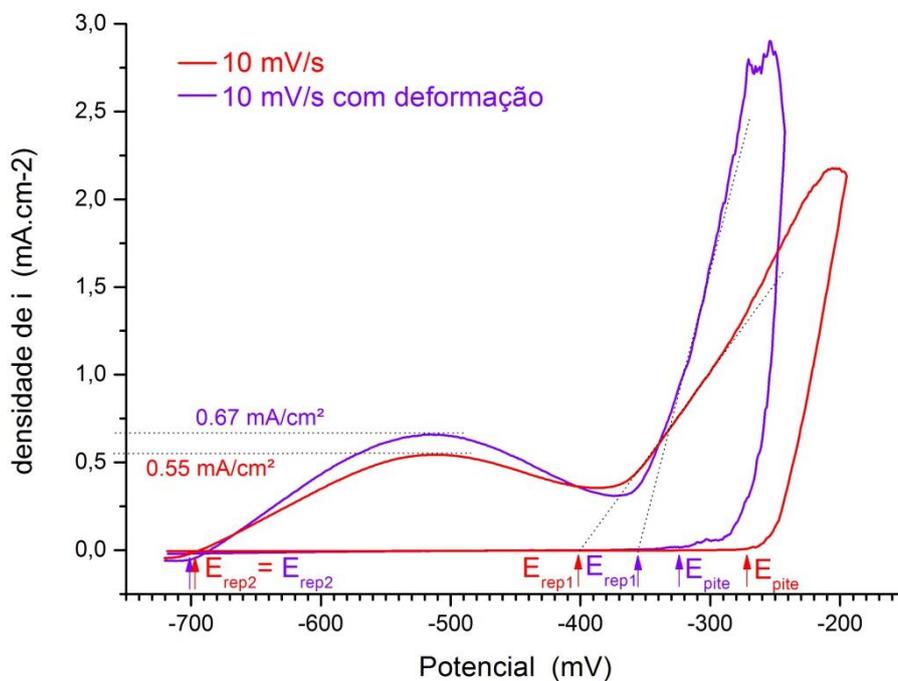


Figura 34: Comparação das voltametrias cíclicas da liga 2024-T3 em NaCl 0,1 mol/L a 10 mV/s com e sem pré-deformação de 3,8% longitudinalmente.

A Tabela 6 apresenta os potenciais de pite e repassivação encontrados pelas voltametrias dos corpos-de-prova tracionados, em comparação aos encontrados para as amostras normais.

Tabela 6: Potenciais de pite e repassivação da liga 2024-T3 sem e com pré-deformação

	$E_{\text{pite}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep1}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep2}}(\text{mV/SHE})$
1 mV/s	-320	-385	-570
1 mV/s com pré-deformação	-372	-380	-570
10 mV/s	-275	-386	-698
10 mV/s com pré-deformação	-325	-355	-698

Pode-se concluir destes ensaios que há uma maior tendência à nucleação dos pites quando a amostra está sob tensão mecânica, uma vez que os potenciais de pite ficaram mais negativos em ambas as velocidades de varredura, ou seja, um menor potencial é suficiente para o mesmo evento ocorrer, ainda que as variações tenham sido discretas. Apesar de ter se adicionado um limite de densidade de corrente de 2 mA/cm² para o retorno da varredura ocorrer, este limite não é incondicionalmente respeitado. Neste caso, a densidade de corrente ficou mais alta, levando a crer que os pites tiveram um crescimento acelerado e o ataque foi mais intenso ou mais profundo. Apesar disso, os potenciais de repassivação dos pites quase não foram afetados. A inflexão, ou “pé” da curva a 1 mV/s ficou um pouco mais evidente e, a 10 mV/s, o pico reverso alcançou uma densidade de corrente maior, indicando um provável aumento também do ataque intercrystalino. As imagens de microscopia ótica obtidas após os ensaios são apresentadas na Figura 36.

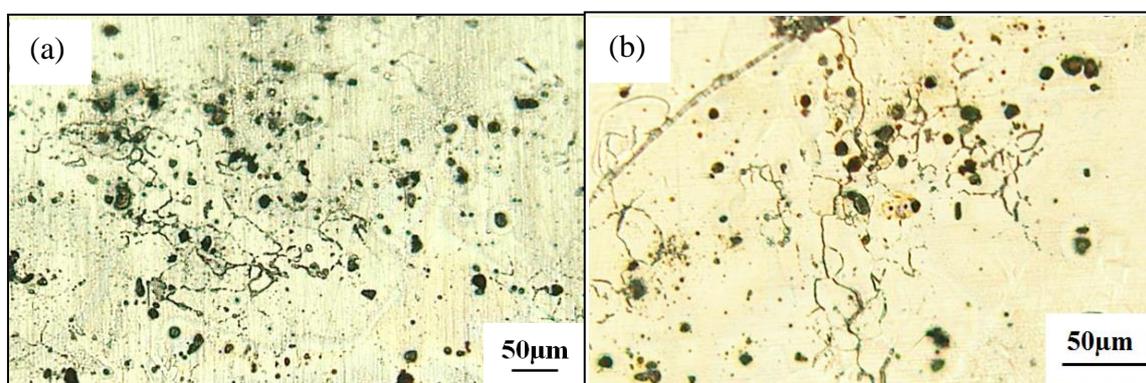


Figura 36: Comparação das superfícies da AA2024-T3 pós-voltametria cíclica a 1 mV/s em NaCl 0,1 mol/L sem pré-deformação (a) e com pré-deformação de 3,5% longitudinalmente (b).

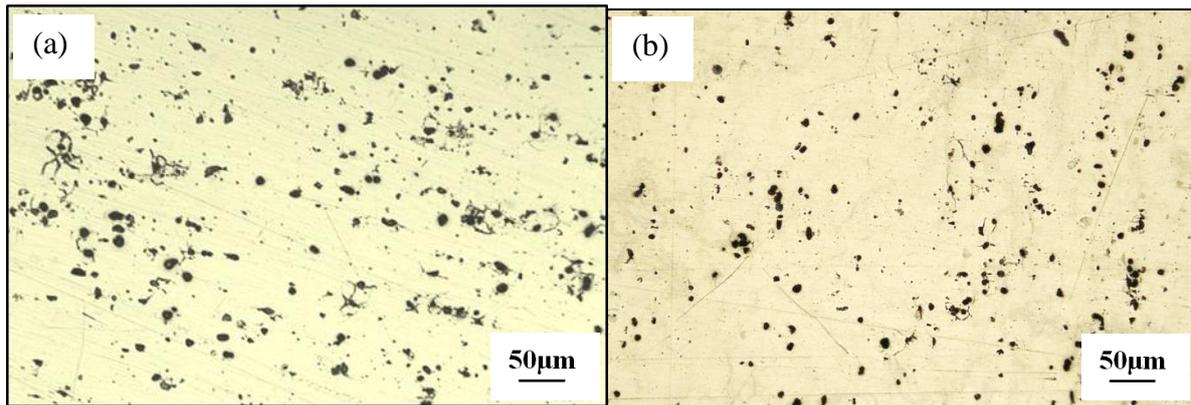


Figura 37: Comparação das superfícies da AA2024-T3 pós-voltametria cíclica a 10 mV/s em NaCl 0,1 mol/L sem pré-deformação (a) e com pré-deformação de 3,8% longitudinalmente (b).

As imagens de topo não confirmaram o que se deduziu a partir dos voltamogramas dos corpos-de-prova tracionados. Uma análise da seção transversal seria importante para concluir a caracterização da morfologia de corrosão destes corpos-de-prova, pois existe a hipótese de terem ocorrido ataques mais severos em profundidade, em relação às amostras não deformadas.

Observou-se na maioria das amostras da AA2024-T3 a ocorrência mais acentuada de ataque intercrystalino próximo a pites, além da formação de uma morfologia semelhante, que ocorre quando há vários precipitados próximos, causando uma corrosão cooperativa (31), como apresentado na Figura 38.

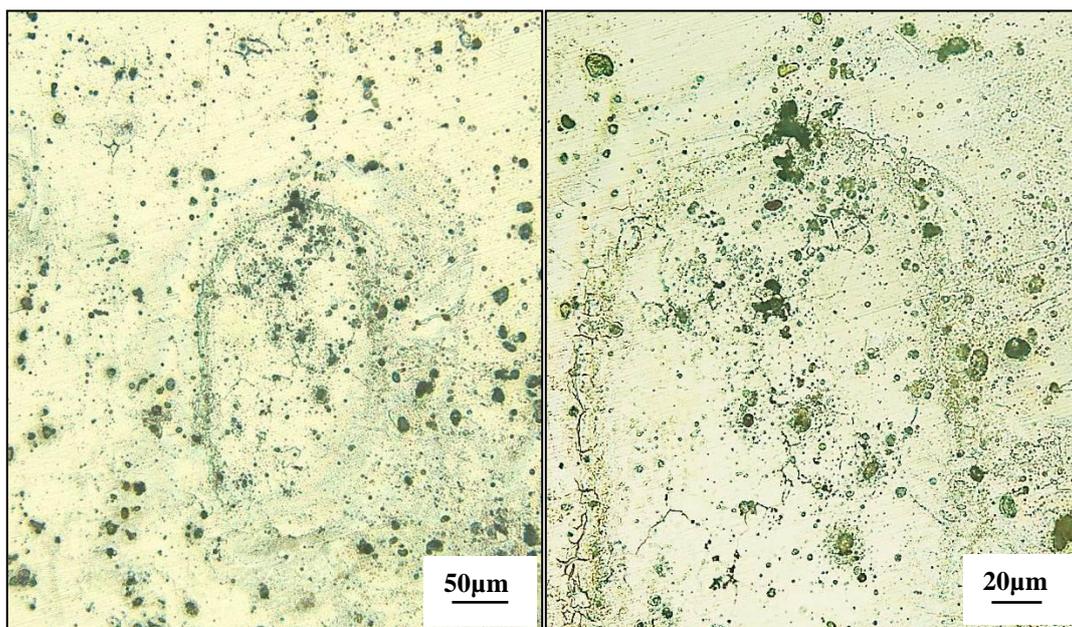


Figura 38: Imagens de MO da superfície de uma amostra da AA2024-T3 pós-voltametria cíclica a 1 mV/s em NaCl 0,1 mol/L, posicionada verticalmente, mostrando um maior desenvolvimento de corrosão intercrystalina abaixo do pite.

Ambos os fenômenos – pites e *trenching*, cuja morfologia é semelhante à corrosão intercrystalina – provocam acidificação do eletrólito, graças à adsorção de íons cloro que reagem com o íon oxidado do metal e a água, formando ácido clorídrico e hidróxido do metal. Este fato, bem como os resultados das voltametrias e micrografias que apontaram para uma dependência da corrosão intercrystalina em relação a pites, motivaram os ensaios cujos resultados serão descritos no próximo item. Sabe-se que, a certo momento do processo corrosivo da liga 2024-T3, quando a dissolução da matriz ao redor dos intermetálicos catódicos atinge uma determinada profundidade, os contornos de grão subsuperficiais tornam-se ânodos locais e são dissolvidos (31). Resolveu-se testar se uma das causas seria a acidificação progressiva do anólito dentro dessas cavidades, inclusive para a corrosão dos contornos de grão superficiais. Pensou-se na hipótese de haver saída da solução mais corrosiva de dentro das cavidades de alguns pites e sulcos mais rasos, que estaria ficando sobre a superfície tempo suficiente para causar maior intensidade de dissolução dos contornos de grão superficiais.

5.2.6. Voltametrias cíclicas em eletrólito ácido

Utilizou-se como eletrólito uma solução de pH 3,5, produzida diluindo-se HCl em NaCl. A intenção era simular um ambiente mais agressivo, para avaliar se a hipótese colocada sobre o aumento da corrosão intercrystalina era válida. As voltametrias realizadas a 1 e 10 mV/s estão presentes na Figura 39.

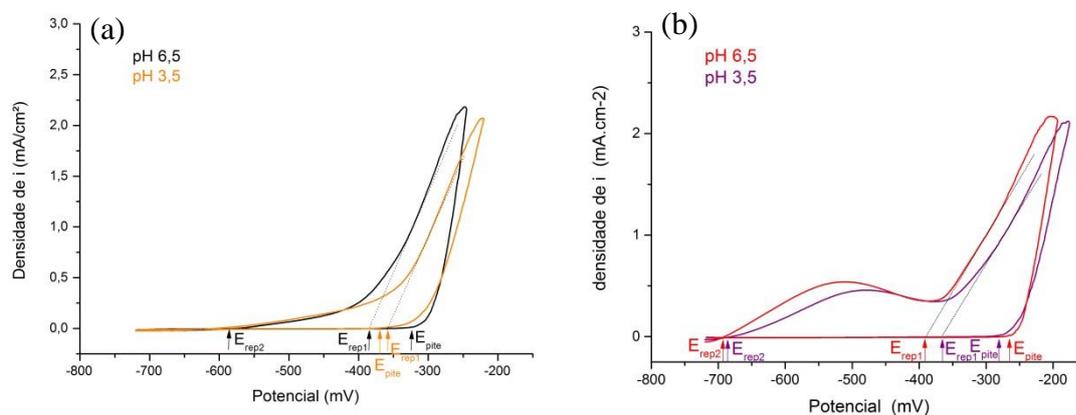


Figura 39: Voltamogramas da AA2024-T3 em eletrólito ácido em comparação aos voltamogramas em NaCl 0,1 mol/L a 1 mV/s (a) e a 10 mV/s (b).

A Tabela 7 apresenta os potenciais de pite e repassivação obtidos nas voltametrias em eletrólito ácido, em comparação aos obtidos em NaCl 0,1 mol/L.

Tabela 7: Potenciais de pite e repassivação da liga 2024-T3 em eletrólito ácido e em NaCl 0,1 mol/L.

	$E_{\text{pite}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep1}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep2}}(\text{mV/SHE})$
1 mV/s pH 6,5	-320	-385	-570
1 mV/s pH 3,5	-370	-358	-570
10 mV/s pH 6,5	-275	-386	-698
10 mV/s pH 3,5	-280	-365	-690

Podem-se perceber variações um tanto sutis nos valores de potenciais: o de pite ficou mais negativo em ambas as velocidades, indicando aumento na tendência à corrosão por pites nesta condição. Ambos demonstraram uma repassivação mais rápida dos pites e, no voltamograma a 10 mV/s, ficou visível o deslocamento do pico reverso para um potencial mais positivo, que pode significar nucleação antecipada de corrosão intercrystalina, mas não necessariamente mais intensa.

As imagens de microscopia ótica da amostra submetida à varredura a 1 mV/s são apresentadas na Figura 40.

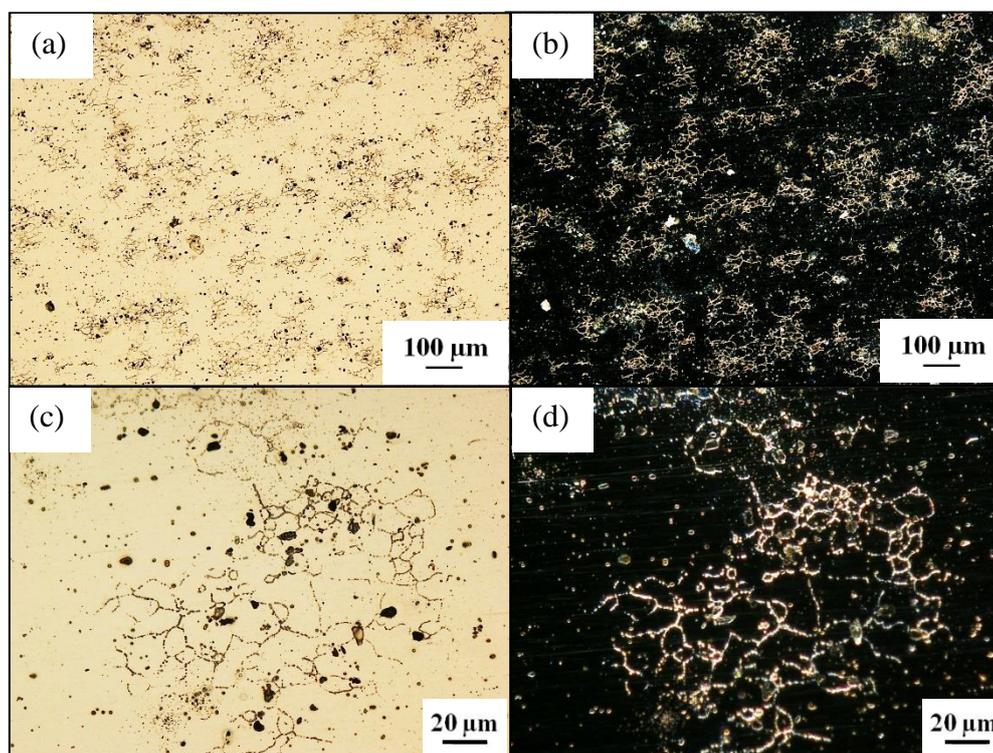


Figura 40: Imagens de MO da AA2024-T3 submetida à voltametria cíclica a 1 mV/s em eletrólito ácido em campo claro (a,c) e campo escuro (b,d).

Apesar de os voltamogramas não haverem apresentado diferenças muito consideráveis, pelas imagens é possível validar a hipótese de que o eletrólito ácido de dentro dos pites e demais cavidades corroídas pode emergir para fora e intensificar o ataque dos contornos de grão nas suas proximidades, visto que a corrosão intercrystalina foi visivelmente mais intensa na superfície da amostra imersa na solução ácida. Para quantificar corretamente a intensidade do ataque seria necessário realizar imagens da seção transversal da amostra, medindo a profundidade do ataque intercrystalino. No entanto, o mecanismo sugerido de intensificação do ataque dos contornos de grão superficiais foi considerado plausível.

5.2.7. Voltametria cíclica com agitação

Com a intenção de fortalecer – ou não – a hipótese sobre a solução ácida sair das cavidades corroídas e provocar dissolução mais intensa dos contornos de grão, testou-se a agitação do eletrólito, visando observar se a remoção da solução que sai dessas cavidades reduz o ataque intercrystalino da superfície. Os voltamogramas a 1 e 10 mV/s estão presentes na Figura 41.

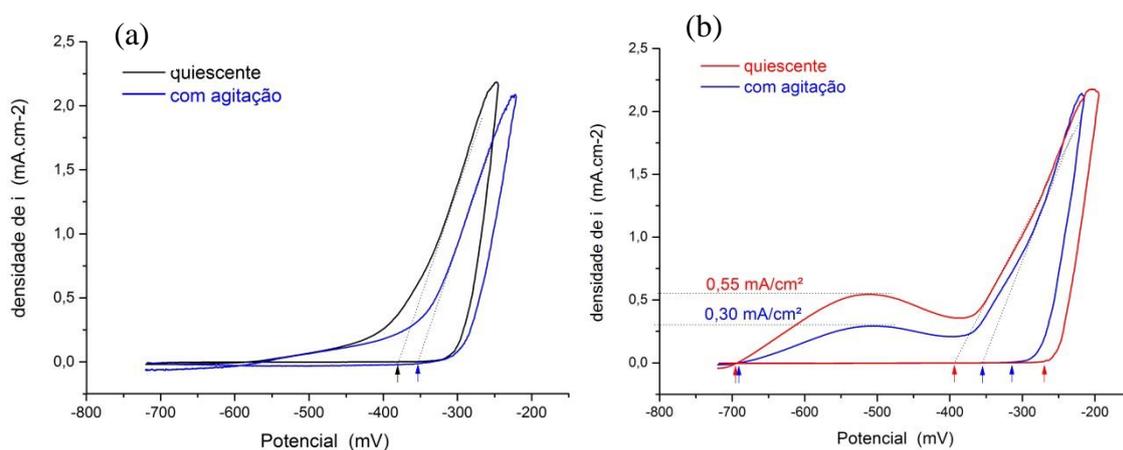


Figura 41: Voltamogramas da AA2024-T3 de ensaios feitos com agitação do eletrólito (NaCl 0,1 mol/L) em comparação aos voltamogramas quiescentes a 1 mV/s (a) e a 10 mV/s (b).

A varredura feita a 1 mV/s praticamente não apresentou variações consideráveis no voltamograma, apenas um potencial de repassivação mais positivo. Já a 10 mV/s se

pôde observar o potencial de pite mais negativo e o de repassivação do pite mais positivo, além de uma redução significativa na densidade de corrente relacionada ao pico reverso – atribuído à corrosão intercrystalina. A repassivação mais rápida dos pites era esperada, uma vez que, ao retirar eletrólito de dentro do pite pela ação mecânica da agitação, inibe-se o crescimento do pite. Enquanto isso, a corrosão intercrystalina aparentemente menos intensa pode ser resultado da remoção do eletrólito mais ácido que sai das cavidades dos pites, como havia se proposto antes da realização do teste. A Tabela 8 apresenta os potenciais de pite e repassivação encontrados, em comparação aos encontrados com o eletrólito quiescente. A Figura 42 apresenta imagens de microscopia ótica obtidas após o ensaio.

Tabela 8: Potenciais de pite e repassivação da liga 2024-T3 em ensaio com agitação e quiescente.

	$E_{\text{pite}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep1}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep2}}(\text{mV/SHE})$
1 mV/s quiescente	-320	-385	-570
1 mV/s agitação	-320	-352	-570
10 mV/s quiescente	-275	-386	-698
10 mV/s agitação	-315	-355	-690

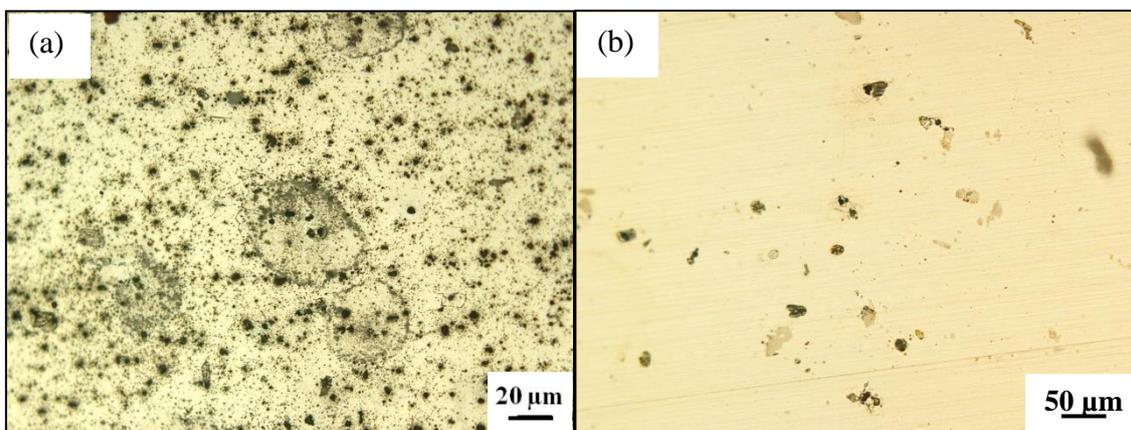


Figura 42: Imagens da AA2024-T3 após os ensaios feitos com agitação do eletrólito (NaCl 0,1 mol/L) a 1 mV/s (a) e a 10 mV/s (b).

É possível observar, na Figura 42-a, anéis de produto de corrosão irregulares ao redor de alguns pites, provavelmente rasos. Entretanto, se enxergam pouquíssimos contornos de grão atacados, dentro ou fora desses anéis, diferentemente do que se observou no OCP realizado durante 16 horas e nas voltametrias mais lentas realizadas em eletrólito quiescente. Na amostra submetida à voltametria mais rápida, a 10 mV/s,

praticamente não se observa ataque aos contornos de grão. Este resultado corrobora para a conclusão de que a solução acidificada que sai dos pites e demais cavidades durante o processo de corrosão da liga 2024-T3 influencia a corrosão intercrystalina, intensificando-a. Ao removê-la da superfície da amostra, a dissolução nos contornos de grão é inibida – ou melhor, deixa de ser impulsionada pela acidez da solução anolítica.

5.3. Ensaios conduzidos para a AA2198-T8

5.3.1. Potencial em circuito aberto (OCP)

O ensaio de OCP para a liga 2198-T8 foi conduzido por 16 horas, obtendo-se a curva presente na Figura 43. O potencial de corrosão se estabilizou em -460 mV/SHE após aproximadamente 35 minutos. Entretanto, às 4 horas o potencial cai a -800 mV/SHE e se estabiliza novamente em -460 mV/SHE às 6 horas do experimento – 125 mV/SHE mais negativo que o da AA2024-T3. As imagens de microscopia ótica de quatro zonas da amostra após o ensaio são apresentadas na Figura 44.

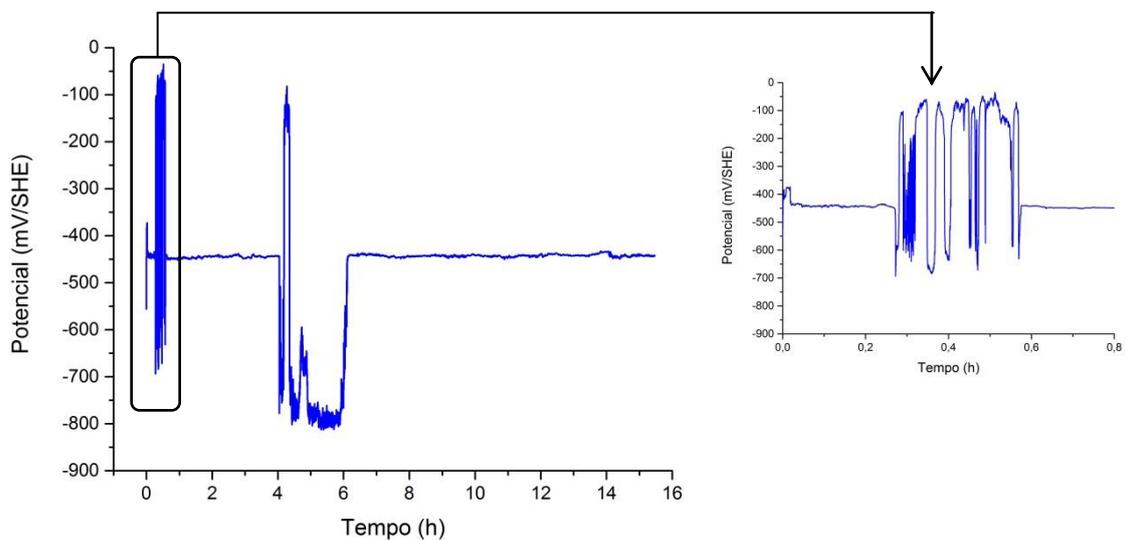


Figura 43: Curva obtida para o ensaio de OCP da liga 2198-T8 por 16 horas, com detalhe para os primeiros 48 minutos.

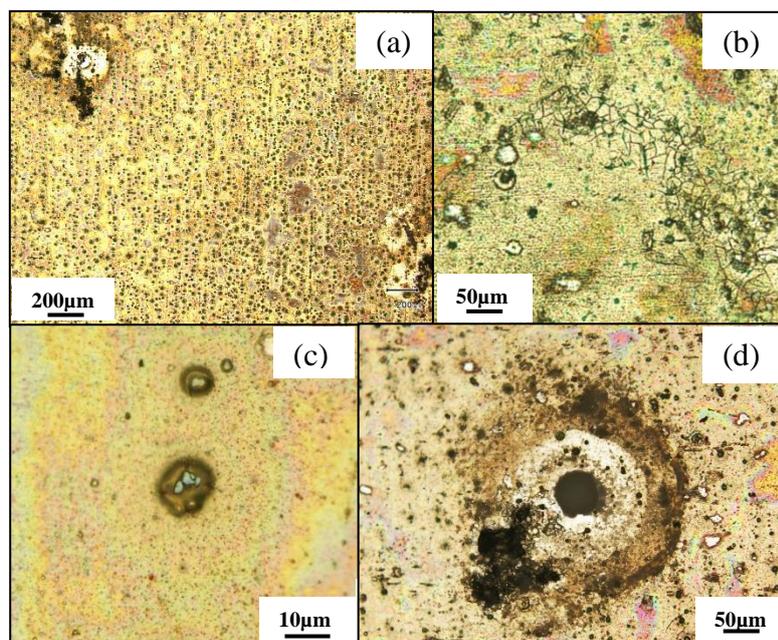


Figura 44: Superfície da amostra da liga 2198-T8 imersa em NaCl 0,1 mol/L por 16 horas.

As imagens mostram uma superfície com presença de pites muito pequenos e alguns maiores, sob domos de produto de corrosão, dentro de anéis similares aos encontrados na morfologia de corrosão da AA2024-T3 da Figura 26, porém em quantidade muito menor. Enquanto a AA2024-T3 apresentou dezenas (mais de 30) desses pites estáveis espalhados pela superfície, a AA2198-T8 apresentou dois aglomerados com alguns pites estáveis em duas extremidades da superfície exposta, como mostra a Figura 44-a. Também são visíveis e em quantidade os pequenos precipitados catódicos em relação à matriz, ao redor dos quais houve dissolução da mesma, levando à formação de sulcos (*trenching*), principalmente em regiões onde haviam aglomerados ou alguns precipitados próximos – formando redes de *trenchings* (Figura 44-b), evento que também havia sido verificado na AA2024-T3 após o OCP. Além disso, foi possível observar corrosão intercrystalina espalhada por toda a área da amostra (Figura 45), diferentemente da forma como havia se visto na AA2024-T3, onde esse tipo de corrosão foi encontrada em zonas específicas, rodeadas por pites e produto de corrosão (Figura 26-a,b,c). As zonas mais escuras e com textura de ripas bem alinhadas em uma direção (Figura 45) provavelmente sejam aglomerados da fase T1 corroída, pois ela tem esta morfologia característica.

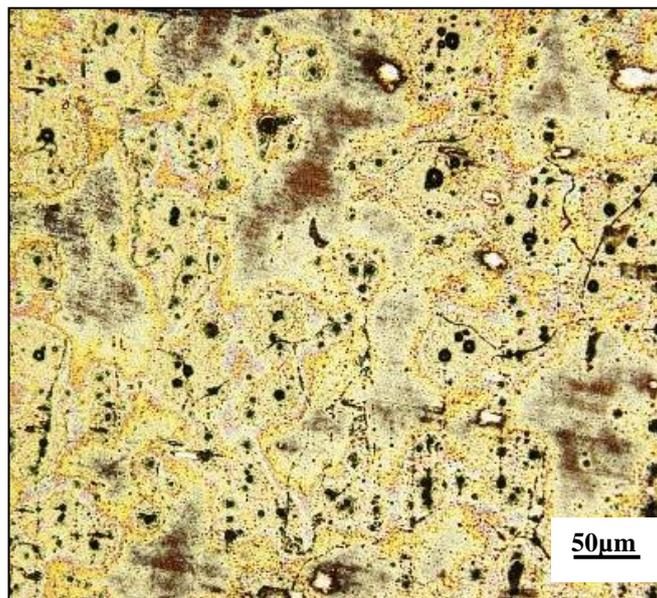


Figura 45: Superfície da amostra da liga 2198-T8 imersa em NaCl 0,1 mol/L por 16 horas, evidenciando ataque nos contornos de grão.

5.3.2. Voltametrias cíclicas

Os resultados das voltametrias cíclicas realizadas para a liga 2198-T8, a 0,1, 1, 5, 10 e 20 mV/s, são apresentados na Figura 45.

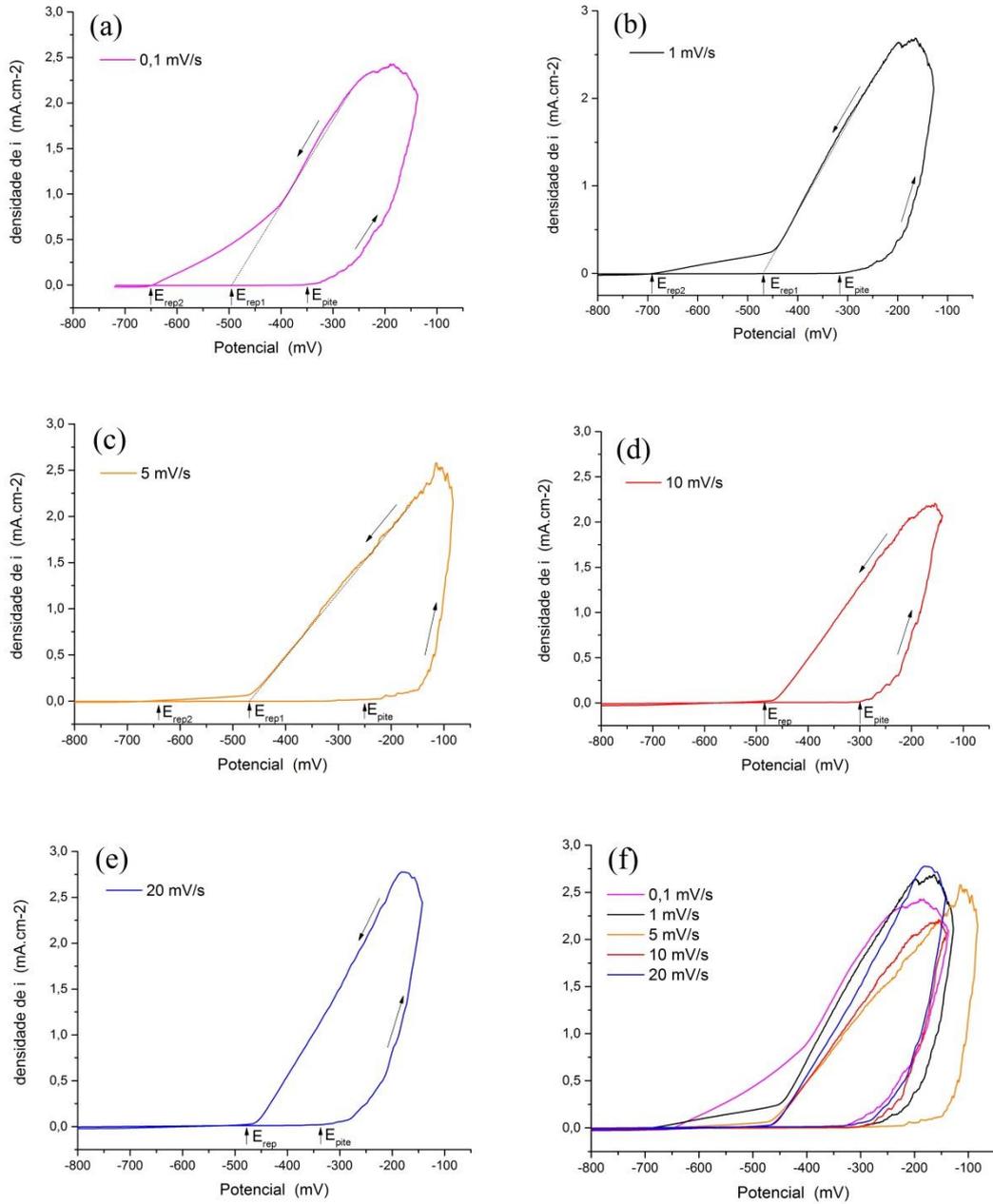


Figura 46: Voltamogramas da liga 2198-T8 em NaCl 0,1 mol/L a 0,1 mV/s (a), 1 mV/s (b), 5 mV/s (c), 10 mV/s (d) e 20 mV/s (e) e compilação de todas para comparação (f).

É possível observar a presença de um “pé” nos voltamogramas a 0,1, 1 e 5 mV/s, semelhante ao que aparece para a liga 2024-T3 a 0,1 e 1 mV/s. Nas varreduras mais rápidas o mesmo não foi observado. Foram feitas tentativas de se encontrar um pico reverso como o que aparece em algumas varreduras para a AA2024-T3. Se pensou que o mesmo surgiria a uma velocidade entre uma que apresentasse o “pé” – 1 mV/s – e uma que não apresentasse – 10 mV/s – como ocorre para a outra liga, que evidencia a dependência do evento em relação ao tempo. Contudo, a 5 mV/s o mesmo não surgiu. Esse pode ser um indício de que o “pé” que aparece nos voltamogramas da AA2198-T8 não esteja relacionado a um evento com uma relação bem definida com o tempo, como demonstrou ser a corrosão intercrystalina da AA2024-T3 e, sim, a um evento mais específico, que tem um potencial de repassivação característico. Os potenciais de pite e repassivação encontrados a cada velocidade são apresentados na Tabela 9. As imagens de microscopia ótica das amostras após os ensaios são apresentadas na Figura 47.

Tabela 9: Potenciais de pite e repassivação da liga 2198-T8 medidos a diferentes velocidades de varredura

	$E_{\text{pite}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep1}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep2}}(\text{mV/SHE})$
0,1 mV/s	-350	-495	-650
1 mV/s	-315	-470	-690
5 mV/s	-260	-470	-640
10 mV/s	-300	-485	-
20 mV/s	-352	-475	-

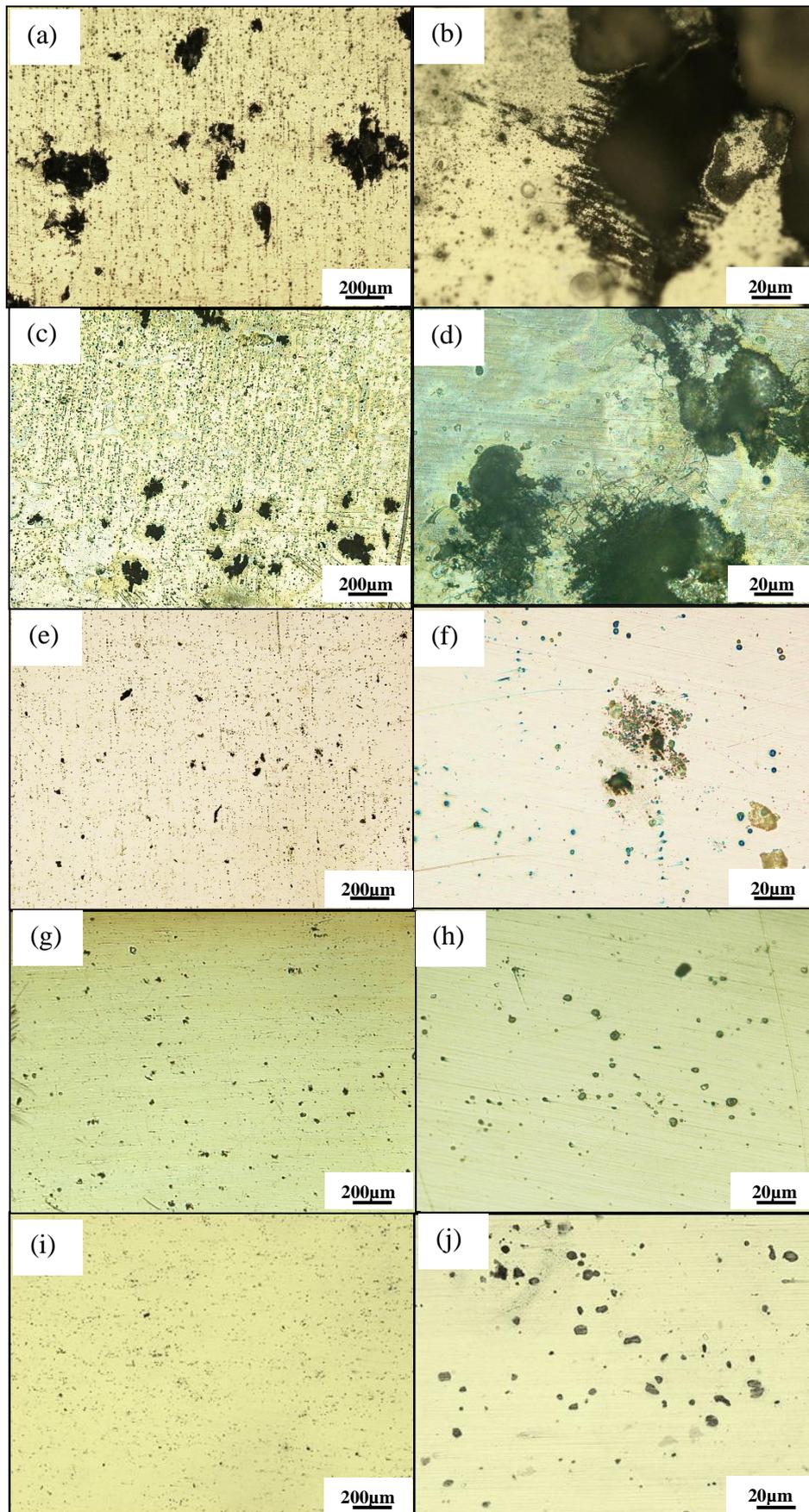


Figura 47: Imagens de MO das superfícies da liga 2198-T8 após as voltametrias a 0,1 mV/s (a,b), 1 mV/s (c,d), 5 mV/s (e,f), 10 mV/s (g,h) e 20 mV/s (i,j).

Em relação à AA2024-T3, a liga AA2198-T8 apresentou corrosão por pites muito mais severa, principalmente a taxas mais lentas de varredura. Esse fato pode ter ocorrido em função do envelhecimento artificial pelo qual a AA2198-T8 passa, que gera maior quantidade de aglomerados de precipitados (57) que a AA2024-T3, que passa por envelhecimento natural. Nas varreduras em que surgiu o “pé” no retorno do voltamograma, a corrosão intercrystalina não foi significativa para justificar tal variação – a 0,1 mV/s e 1 mV/s – ou simplesmente não foi visível – a 5 mV/s – descartando a possibilidade de o segundo potencial de repassivação ser o da corrosão intercrystalina. Pode-se interpretar que, para a AA2198-T8, são necessárias muitas horas para a ocorrência da corrosão intercrystalina, como foi o caso do OCP após 16 horas, e que a mesma não depende da nucleação de pites – como foi constatado para a AA2024-T3 – e nem mesmo da aplicação de maiores potenciais, que foi uma das condições das voltametrias cíclicas.

Os pites ficaram maiores e com formato irregular nas três voltametrias mais lentas – alguns chegando a 450 μm de diâmetro – e muito menores após as duas varreduras mais rápidas – no máximo 10 μm . O fato de o diâmetro final de alguns pites ser inversamente proporcional à taxa de varredura pode estar relacionado ao evento aparente nos voltamogramas das menores velocidades, isto é, é possível que esses pites maiores tenham taxa e potenciais de nucleação e repassivação diferentes dos demais pites. Além disso, os mesmos demandam uma maior carga (que envolve o tempo durante o qual a amostra foi submetida a cada potencial durante a varredura) para se desenvolver e atingir dimensões maiores. Outro indício de que os pites maiores dependem do tempo em que ficaram sujeitos a potenciais mais altos (bem acima do potencial de corrosão da liga) é o fato de a imersão em NaCl 0,1 mol/L por 16 horas sem a aplicação controlada de potenciais não ter provocado essa intensidade de ataque: neste caso os potenciais mais altos não foram mantidos por muito tempo.

No caso do ensaio mais lento (0,1 mV/s) é provável que os enormes pites observados tenham sido oriundos de aglomerados de precipitados catódicos que provocaram uma corrosão severa da matriz ao seu redor, graças ao maior tempo disponível, o que acabou causando grandes buracos, como mostrado na Figura 47-a,b. Pela dimensão dos pites, faz sentido que esse fenômeno tenha apresentado uma taxa mais lenta de repassivação, gerando o “pé” no retorno da varredura.

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra pós-voltametria a 1 mV/s, cujo resultado é apresentado na Figura 48.

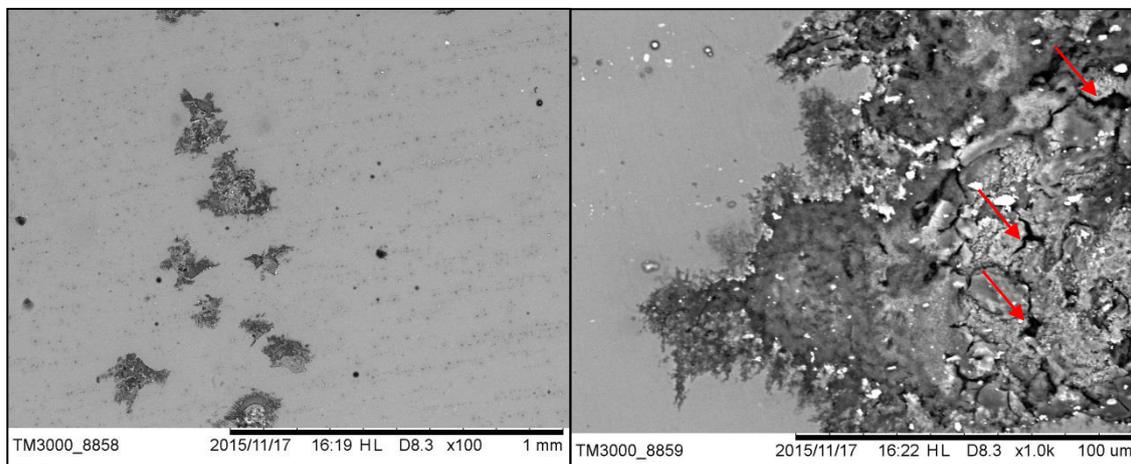


Figura 48: Imagens de MEV da superfície da liga 2198-T8 após a voltametria a 1 mV/s.

Pela morfologia observada nas imagens da Figura 48 é possível assumir que as regiões atacadas se tratam de um aglomerado de precipitados T1, δ' e θ' dentro de um grão, conforme ilustrou a Figura 8 (34), em cujas extremidades estão precipitados maiores da fase T1, em formato de hastes. A matriz adjacente a estes precipitados foi preferencialmente atacada (como é indicado pelas setas vermelhas).

5.3.3. Voltametria cíclica em eletrólito ácido

Também se resolveu testar a influência da acidez do eletrólito para o desenvolvimento da corrosão intercrystalina para a AA2198-T8, com a intenção de comparar o resultado ao obtido para a liga 2024-T3. As curvas resultantes, a 1 e 10 mV/s, são apresentadas na Figura 49.

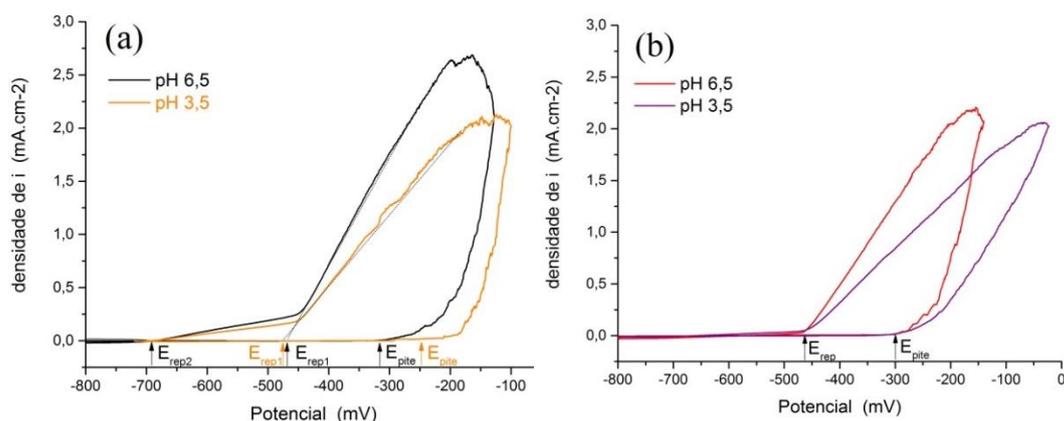


Figura 49: Voltamogramas da AA2198-T8 em eletrólito ácido em comparação aos voltamogramas em NaCl 0,1 mol/L a 1 mV/s (a) e a 10 mV/s (b).

Pela curva resultante da varredura mais lenta (Figura 49-a), pode-se perceber um comportamento oposto ao observado para a liga 2024-T3 na mesma condição, uma vez que o potencial de pite foi elevado a um valor mais positivo em relação ao do ensaio conduzido em pH 6,5. Além disso, a densidade de corrente correspondente à corrosão por pites atingiu um valor menor antes do início da repassivação. O “pé” ao final da curva se manteve semelhante ao da curva inicial. A varredura mais rápida (Figura 49-b) não apresentou variação considerável dos potenciais de pite e repassivação, somente uma variação na inclinação da curva durante a nucleação de pites, que não pode ser considerada uma variação do comportamento eletroquímico da liga. A Tabela 10 apresenta os valores dos potenciais de pite e repassivação encontrados, em comparação aos encontrados pelos ensaios em pH 6,5. A Figura 50 apresenta as imagens de microscopia ótica realizadas após a voltametria a 1 mV/s.

Tabela 10: Potenciais de pite e repassivação da liga 2198-T8 em eletrólito ácido (pH 3,5) e em NaCl 0,1 mol/L (pH 6,5).

	$E_{\text{pite}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep1}}(\text{mV/SHE})$	$E_{\text{rep2}}(\text{mV/SHE})$
1 mV/s pH 6,5	-315	-470	-690
1 mV/s pH 3,5	-250	-476	-690
10 mV/s pH 6,5	-300	-485	-
10 mV/s pH 3,5	-300	-485	-

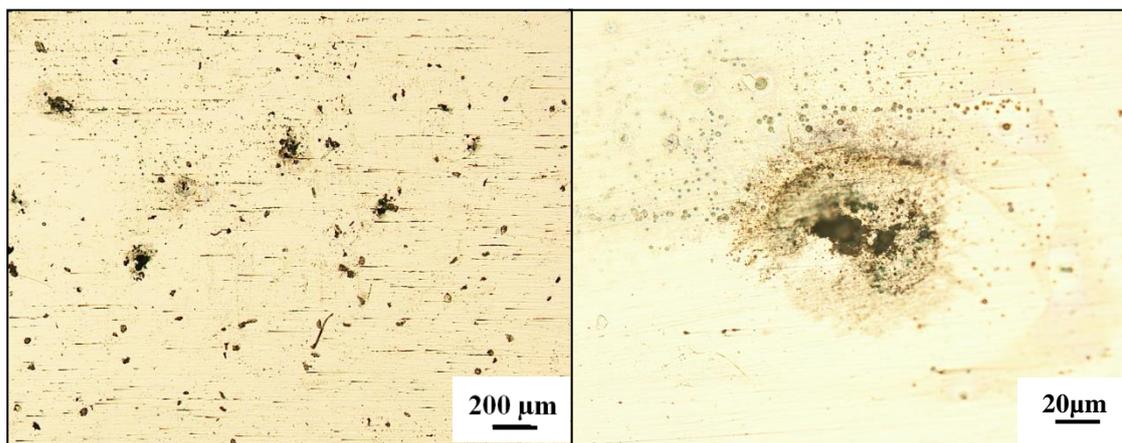


Figura 50: Imagens de MO da AA2198-T8 submetida à voltametria cíclica a 1 mV/s em eletrólito ácido.

As imagens de topo da amostra submetida ao ensaio em eletrólito ácido mostraram um ataque menos severo que o causado pelo ensaio em eletrólito próximo à neutralidade, à mesma taxa de varredura. Os pites gerados apresentaram diâmetro de aproximadamente 20 μm , enquanto os da superfície da amostra exposta a NaCl 0,1 mol/L (Figura 47-c), de até 200 μm . O fato de a corrosão não ter demonstrado maior severidade em meio ácido pode ser atribuído à questão dos precipitados presentes nos contornos de grão da AA2198-T8 não serem tão suscetíveis à dissolução em meio ácido quanto os da AA2024-T3, que em sua maioria são partículas da fase S, na qual o magnésio é intensamente atacado pelo ácido. Já a diminuição da severidade do ataque nesta condição é um assunto que demanda mais estudo para ser respondido.

5.3.4. Voltametria cíclica com agitação

Visando comparar o comportamento das duas ligas em mais uma condição, conduziu-se um ensaio com agitação do eletrólito (NaCl 0,1 mol/L) para a AA2198-T8. O resultado da voltametria realizada à taxa de 1mV/s é apresentado na Figura 51. A Tabela 11 apresenta a comparação dos potenciais de pite e repassivação do ensaio com agitação e do quiescente.

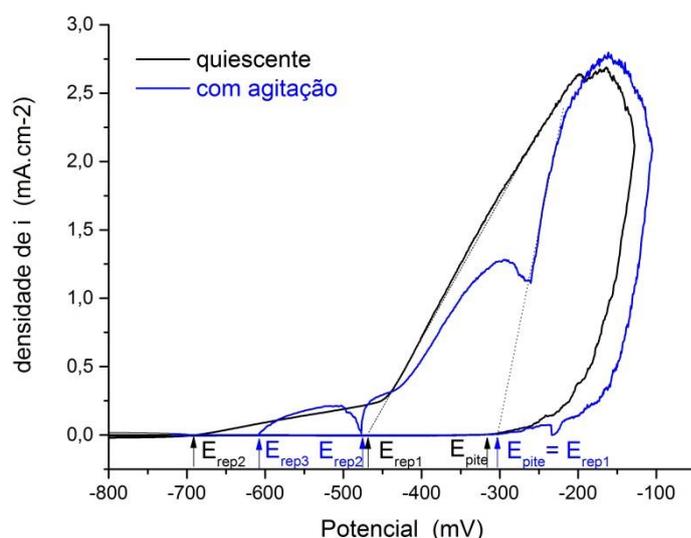


Figura 51: Voltamograma da AA2198-T8 em eletrólito com agitação, em comparação ao voltamograma em eletrólito quiescente, a 1 mV/s.

O resultado obtido foi interessante, visto que sugere que a agitação, neste caso, pode ter ajudado a separar os eventos que aconteceram durante a varredura, que aparentemente são três diferentes. Esse fato pode indicar que o produto de corrosão formado durante um ou mais eventos desempenha um importante papel na repassivação dos mesmos: assim que ele foi varrido da superfície da amostra, constatou-se esse comportamento diferente. Ainda assim, as variações observadas no voltamograma podem também ter sido resultado de mau contato entre os eletrodos ou interferências externas, portanto precisa de repetições. As imagens de microscopia ótica (Figura 52) revelaram uma morfologia semelhante à encontrada para a AA2024-T3 nesta mesma condição.

Tabela 11: Potenciais de pite e repassivação da liga 2198-T8 em ensaio com agitação e quiescente, em mV/SHE.

	E_{pite}	E_{rep1}	E_{rep2}	E_{rep3}
1 mV/s quiescente	-315	-470	-690	-
1 mV/s agitação	-305	-305	-480	-610

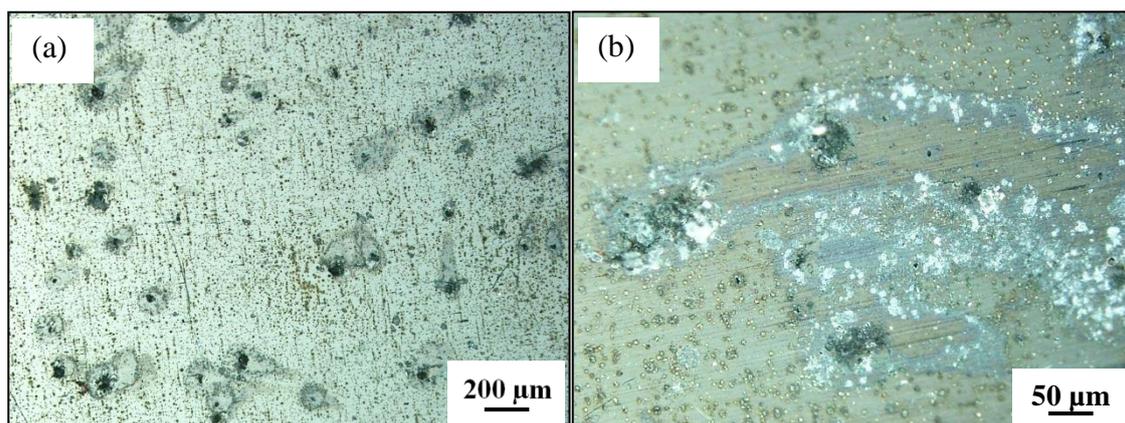


Figura 52: Imagens de MO da AA2198-T8 submetida à voltametria cíclica a 1 mV/s com agitação.

Pelo mesmo motivo que causou a inibição do crescimento de pites da AA2024-T3 sob a condição de agitação – ação mecânica que removeu parte do eletrólito acumulado no interior de suas cavidades – a AA2198-T8 apresentou, também, pites menores em relação à condição de repouso. Além disso, observou-se uma morfologia diferente, de cor branca (Figura 52-b), provavelmente de um produto de corrosão que foi espalhado pela agitação, de modo que se perdeu o formato de anel que o mesmo costumava ter (58) ao redor dos pites considerados estáveis, quando em repouso.

6. CONCLUSÕES

Este estudo levou a autora às seguintes conclusões:

- O potencial de corrosão medido para a AA2024-T3 foi de -335 mV/SHE, enquanto o medido para a AA2198-T8 foi de -460 mV/SHE. Apesar de este parecer um indício de maior nobreza da AA2024-T3 em relação à AA2198-T8, deve-se considerar os potenciais de pite encontrados para as duas, que tiveram médias de -301 mV/SHE e -319,2 mV/SHE, respectivamente. De modo geral, pode-se concluir que a AA2198-T8 é a mais resistente aos dois principais tipos de corrosão localizada, uma vez que seu potencial de pite é 140,8 mV/SHE mais nobre que seu potencial de corrosão, enquanto o da AA2024-T3 é somente 34 mV/SHE mais nobre. Esta afirmação pode ser confirmada pelas micrografias observadas após os ensaios de OCP das ligas, onde a AA2024-T3 apresentou uma grande quantidade de pites estáveis por toda sua superfície, enquanto a AA2198-T8 apresentou poucos.
- A liga 2198-T8 apresentou maior resistência à corrosão intercrystalina comparada à AA2024-T3 nos ensaios de voltametria cíclica. Por outro lado, após os ensaios realizados a taxas menores, foi possível observar pites dez vezes maiores na superfície da liga 2198-T8 em relação à sua antecessora.
- Os potenciais de repassivação da corrosão por pites (E_{rep1}) ficaram entre -365 e -400 mV/SHE para a AA2024-T3 e -470 a -495 mV/SHE para a AA2198-T8. Os potenciais de repassivação do último evento (E_{rep2} , atribuído à corrosão intercrystalina), encontrados para a AA2024-T3 foram bastante variáveis, de -570 a -720 mV/SHE, mostrando sua dependência maior do tempo e menor do potencial aplicado. Já na AA2198-T8 se constatou a presença de um fenômeno dependente do potencial no retorno da varredura. A liga apresentou potenciais de repassivação bem definidos para as velocidades de varredura em que o evento foi visível: entre -640 e -690 mV/SHE.
- Os ensaios específicos realizados para investigar a correlação entre a corrosão intercrystalina e a corrosão por pites da AA2024-T3 apontam para uma dependência da primeira em relação à segunda, diferentemente do que havia se

reportado anteriormente, sobre a dependência apenas do tempo e do potencial aplicado.

- Para a liga 2024-T3 foi observada uma queda do potencial de corrosão de 200 a 275 mV/SHE a cada vez que se aplicou tensão equivalente a 0,33% de deformação durante o ensaio de OCP.
- Uma maior tendência à nucleação de pites e ao ataque intercrystalino foi inferida pelos voltamogramas a 1 e 10 mV/s quando se aplicou tensão equivalente a 3,5 e 3,8% de deformação, respectivamente. Entretanto, nenhuma dessas deduções foi confirmada por microscopia ótica das superfícies atacadas. Análises de cortes transversais das amostras seriam necessárias para verificar e quantificar o aumento do ataque, que se presume ter ocorrido em profundidade.
- Em eletrólito ácido a liga 2024-T3 também demonstrou maior tendência à nucleação de pites e antecipação do surgimento do pico reverso de corrosão intercrystalina. Foi evidenciada a intensificação do ataque aos contornos de grão. Tais resultados validam a hipótese de que a solução ácida que emerge das cavidades dos pites é um fator catalisador da corrosão intercrystalina, explicando uma das possíveis razões para a ocorrência da mesma em presença de pites e não na ausência deles.
- A liga 2198-T8 apresentou um comportamento oposto ao da AA2024-T3 em eletrólito ácido: a superfície da liga sofreu menor ataque por pites e nenhum ataque aos contornos de grão. Esse comportamento da AA2198-T8 merece estudos mais detalhados para ser compreendido.
- A agitação gerou comportamentos semelhantes em ambas as ligas: diminuiu a tendência à corrosão por pites e intercrystalina. No caso da AA2024-T3, esse fato apoiou a teoria levantada sobre a influência da acidificação do eletrólito ácido que emerge dos pites que, nesta condição, foi varrido da superfície da amostra por ação mecânica.

- O método de aplicação de tensão mecânica utilizado apresentou limitações como a não-uniformidade do pescoço feito manualmente e o escorregamento dos corpos-de-prova, ambos gerando deformações não-uniformes, principalmente no ensaio de OCP com deformação simultânea. Uma solução para este problema poderia ser reduzir ainda mais a espessura dos corpos-de-prova, ou usiná-los de modo que ficassem corretamente encaixados à morsa pelos parafusos.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para concluir este estudo de forma a dar mais clareza aos eventos observados, seria interessante prosseguir com os seguintes passos:

- Quantificar a corrosão intercrystalina gerada por cada ensaio realizado na investigação de sua dependência em relação à corrosão por pites, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das seções transversais.
- Analisar outras amostras em corte transversal, como aquelas que sofreram deformação, as que foram submetidas à agitação e as expostas à solução ácida durante os ensaios, para quantificar o ataque em profundidade; comparar os resultados nessas condições à condição normal.
- Aprofundar os estudos eletroquímicos para a liga 2198-T8, procurando entender seu comportamento inesperado para a condição de eletrólito ácido; realizar experimentos para esta liga semelhantes aos realizados para a AA2024-T3, interrompendo-os convenientemente, visando observar quais eventos ocorrem em cada etapa das voltametrias cíclicas.
- Submeter também a liga 2198-T8 à deformação e testar seu comportamento eletroquímico em NaCl 0,1 mol/L, a fim de comparar seu desempenho ao da liga 2024-T3.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, S. Brinic, Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing compounds, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 772–778.
- (2) Vera R, Delgado D, Rosales B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. Aluminum and AA6201 alloy. *Corrosion Science.* 48 (2006) 2882 – 2900.
- (3) M. Pourbaix.. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston: NACE, 2. ed. (1974) 171
- (4) ASM Metals Handbook, Properties and selection: nonferrous alloys and special, Purpose Mater. 2 (1990) 17–22.
- (5) R. Grilli, M.A. Baker, J.E. Castle, B. Dunn, J.F. Watts, Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science.* 52 (2010) 2855–2866.
- (6) ASM International. Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys. 1 (1996)
- (7) G.M. Scamans, J.A. Hunter, N.J.H. Holroyd, Corrosion of Aluminum – a new approach, in: Proceedings of 8th International Light Metals Congress, Leoben-Wien. (1987) 699–705.
- (8) J.A. Moreto, C.E.B. Marino, W.W. Bose Filho, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al–Li alloys used in aircraft fabrication, *Corrosion Science.* 84 (2014) 30–41.
- (9) J R Davis. Corrosion of aluminium and aluminium alloys, ASM International. 1 (1999).
- (10) D G Eskin. Decomposition of supersaturated solid solutions in Al–Cu–Mg–Si alloys. *J Materials Science.* 38(2) (2003) 279 – 290.
- (11) D J Chakrabarti, D E Laughin. Phase relations and precipitation in Al–Mg–Si alloys with Cu additions, *Progress in Material Science.* 49 (2004) 389 – 410.
- (12) V. Guillaumin, G. Mankowski. Localised corrosion of 2024-T351 aluminium alloy in chloride media, *Corrosion Science* 41 (1999) 421– 438
- (13) K. S. Ghosh, Md. Hilal, Sagnik Bose. Corrosion behavior of 2024 Al_Cu_Mg alloy of various tempers, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 3215 – 3227.

- (14) M. K. Cavanaugh, N. Birbilis, R. G. Buchheit, F. Bovard. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys. *Scripta Materials* 56 (2007) 995 – 998
- (15) R H Jones, R E Ricker. *Stress-corrosion cracking: Materials and evaluation*, ASM International. 72 (1992).
- (16) Z. Liu *, P.H. Chong, A.N. Butt, P. Skeldon, G.E. Thompson. Corrosion mechanism of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys, *Applied Surface Science* 247 (2005) 294–299
- (17) W. Zhang, G.S. Frankel. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1193–1210
- (18) D.A. Hardwick, M. Taheri, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, *Metall. Trans. A* 13A (1982) 235.
- (19) R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie, G.L. Zender, Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2621–2628.
- (20) BROOKS C R. *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys [M]*. Metals Park, Ohio, USA: American Society for Metals, 1982: 121.
- (21) CHAKRABARTI D J, LAUGHIN D E. Phase relations and precipitation in Al–Mg–Si alloys with Cu additions [J]. *Progress in Material Science*, 2004, 49(3_4): 389_410.
- (22) BOAG A, HUGES A E, GLENN A M, MUSTER T H, McCULLOCH D. Corrosion of 2024-T3. Part I: Localised corrosion of isolated IM particles [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 17_26.
- (23) Jin Feng Li, Zheng Ziqiao, Jiang Na, Tan Chengyu, Localized corrosion mechanism of 2XXX series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 325–329.
- (24) CAVNAUGH M K, BIRBILIS N, BUCHHEIT R G, BOVARD F. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys [J]. *Scripta Materials*, 2007, 56(11): 995_998.
- (25) D.Q. Zhu, J. van, O. Wim. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-triethoxysilyl]propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2163.

- (26) Chi-Min Liao, Robert P. Wei. Galvanic coupling of model alloys to aluminum — a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 881–888
- (27) BOAG A, TAYLOR R J, MUSTER T H, GOODMAN N, McCULLOCH D, RYAN C, ROUT B, JAMIESON D, HUGES A E. Stable pit formation on AA2024-T3 in an NaCl environment, *Corrosion Science* 52 (2010) 90 – 103.
- (28) N. Birbilis a,1,2,* , M.K. Cavanaugh b,c,2, L. Kovarik c, R.G. Buchheit. Nano-scale dissolution phenomena in Al–Cu–Mg alloys, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 32–37
- (29) K. Orushino, K. Sugimoto. Stress-corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg alloys in NaCl solution, *Corros. Sci.* 19 (1979) 225.
- (30) J. C. B. Bertoincello, S. M. Manhobosco, L. F. P. Dick. Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique, *Corrosion Science* 94 (2015) 359–367
- (31) A.E. Hughes c,† , A. Boag a , A.M. Glenn b , D. McCulloch a , T.H. Muster c , C. Ryan d , C. Luo e , X. Zhou e , G.E. Thompson. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion, *Corrosion Science* 53 (2011) 27–39
- (32) A.M. Glenn a , T.H. Muster b , C. Luo c , X. Zhou c , G.E. Thompson c , A. Boag d , A.E. Hughes b. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation, *Corrosion Science* 53 (2011) 40–50
- (33) Yanyan Shi, Zhao Zhang, Jingxin Su, Fahe Cao, Jianqing Zhang. Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet–dry condition, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4977–4986
- (34) R. J. Rioja, J. Liu. *The Evolution of Al-Li Base Products for Aerospace and Space Applications*, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2012
- (35) R. Yoshimura, T. J. Konno, E. Abe, K. Hiraga. Transmission electron microscopy study of the evolution of precipitates in aged Al–Li–Cu alloys: the θ' and T_1 phases, *Acta Materialia* 51 (2003) 4251–4266
- (36) Hongying Li, Yi Tang, Zaide Zeng, Ziqiao Zheng, Feng Zheng. Effect of ageing time on strength and microstructures of an Al–Cu–Li–Zn–Mg–Mn–Zr alloy, *Materials Science and Engineering: 498* (2008) 314–320
- (37) Nikolaos D. Alexopoulos, Evangelos Migklis, Antonis Stylianos, Dimitrios P. Myriounis. Fatigue behavior of the aeronautical Al–Li (2198) aluminum alloy under constant amplitude loading, *International Journal of Fatigue* 56 (2013) 95–105

- (38) J.A. Moreto, C.E.B. Marino, W.W. Bose Filho, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al–Li alloys used in aircraft fabrication, *Corrosion Science* 84 (2014) 30–41
- (39) E.A. Starke Jr. and J.T. Staley. Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Prog. Aerosp. Sci.* 32 (1996) 131–72
- (40) P. Meyer and B. Dubost. Production of Al-Li Alloy with High Specific Properties, *Aluminum Lithium Alloys III*, The Institute of Metals, London, U.K. (1986) 37–46
- (41) V. Araullo-Peters, B. Gault, F. de Geuser, A. Deschamps, J. M. Cairney. Microstructural evolution during ageing of Al–Cu–Li–x alloys, *Acta Materialia* 66 (2014) 199–208
- (42) G. Itoh, Q. Cui, M. Kanno. Effects of a small addition of magnesium and silver on the precipitation of T_1 phase in an Al-4%Cu-1.1%Li-0.2%Zr alloy, *Materials Science and Engineering: A* 211 (1996) 128–137
- (43) W. A. Cassada, G. J Shiflet, E. A. Starke. Mechanism of Al_2CuLi (T_1) nucleation and growth, *Metallurgical & Materials Transactions* 22 (1991) 287-297
- (44) W. A. Cassada, G. J Shiflet, E. A. Starke. The effect of plastic deformation on Al_2CuLi (T_1) precipitation, *Metallurgical & Materials Transactions* 22 (1991) 299-306
- (45) B. Decreus, A. Deschamps, F. De Geuser, P. Donnadieu, C. Sigli, M. Weyland. The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al–Cu–Li–x alloys, *Acta Materialia* 61 (2013) 2207–2218
- (46) Jian Han, Zhixiong Zhu, Huijun Li, Chong Gao. Microstructural evolution, mechanical property and thermal stability of Al-Li 2198-T8 alloy processed by high pressure torsion, *Materials science & engineering A*, disponível online a partir de 31 de outubro de 2015 – manuscrito aceito.
- (47) B.M Gable, A.W Zhu, A.A Csontos, E.A Starke Jr. The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al–Li–Cu–X alloy, *Journal of Light Metals* 1 (2001) 1–14
- (48) Sai-fei Zhang, Wei-dong Zeng, Wen-hua Yang, Chun-ling Shi, Hao-jun Wang. Ageing response of a Al–Cu–Li 2198 alloy, *Materials and Design* 63 (2014) 368–374
- (49) H.Y. Li, W. Kang, X.C. Lu. Effect of age-forming on microstructure, mechanical and corrosion properties of a novel Al–Li alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015) 210–218

- (50) Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science* 41 (1999) 1743–1767.
- (51) Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Electrochemical behavior of T1(Al_2CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2%Li-3%Cu alloys, *Corrosion* 2 (1994) 120-130
- (52) Kumai C, Kusinski J, Thomas G. Influence of aging at 200 Y: on the corrosion resistance of Al-Li and Al-Cu-Li alloys, *Corrosion* 45 (1989) 294-302
- (53) Li Jin-Feng, Zheng Zi-Qiao, Ren Wen-Da, Chen Wen-Jing, Zhao Xu-Shan, Li Shi-Chen. Simulation on function mechanism of T 1 (Al_2CuLi) precipitate in localized corrosion of Al-Cu-Li alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16(2006) 1268-1273
- (54) I. Altenberger, B. Scholtes. Improvement of fatigue behaviour of mechanically surface treated materials by annealing, *Scripta Materialia* 41(1999) 873–881
- (55) R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner. Localized corrosion behavior of alloy 2090 – the role of microstructure heterogeneity, *Corrosion* 46 (1990) 610 – 617
- (56) Jin-Feng Li, Long Xu, Chao Cai, Yong-Lai Chen, Xu-Hu Zhang, Zi-Qiao Zheng. Mechanical Property and Intergranular Corrosion Sensitivity of Zn-Free and Zn-Microalloyed Al-2.7Cu-1.7Li-0.3Mg Alloys, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 45 (2014) 5736 – 5748
- (57) H.Y. Li, W. Kang, X.C. Lu. Effect of age-forming on microstructure, mechanical and corrosion properties of a novel Al–Li alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015) 210 – 218
- (58) Chen Luo, Sergiu P. Albu, Xiaorong Zhou, Zhihua Sun, Xiaoyun Zhang, Zhihui Tang, George E. Thompson. Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium-copper-lithium alloy in sodium chloride solution, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 61 – 70
- (59) Standard Test Methods for Tension Testing Wrought and Cast Aluminum- and Magnesium-Alloy Products. *ASTM International B557 – 15* (2015) 5.