MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Avaliação da corrosão da junta dissimilar sobreposta das ligas AA7050-T76511 e AA2024-T3 soldadas por fricção linear com mistura

João Carlos Brancher Bertoncello

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2014

João Carlos Brancher Bertoncello
Engenheiro Metalúrgico

Avaliação da corrosão da junta dissimilar sobreposta das ligas AA7050-T76511 e AA2024-T3 soldadas por fricção linear com mistura

Trabalho realizado no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2014

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Aprovada em 14/11/2014

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cassius Olivio Figueiredo Terra Ruchert

Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu querido avô, Carlos Brancher, por me alegrar em todos os momentos que ao seu lado pude estar.

AGRADECIMENTOS

À minha namorada Sara pela interminável ajuda na realização deste trabalho, por me incentivar em momentos difíceis, sempre com muito carinho e lucidez.

À minha mãe, Maria Isabel, por me incentivar afetivamente e financeiramente e ser sinônimo de trabalho, justiça e garra.

Ao meu pai, Mário, pelo incentivo e seu bom humor tradicional.

À Leni e Delamir pelo acolhimento e incentivo.

Aos demais familiares e amigos por me incentivarem a concluir esta etapa.

Ao meu orientador pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CNPq pela bolsa concedida e a EMBRAER pelo fornecimento de amostras.

SUMÁRIO

RESUMO **7**
ABSTRACT **8**
LISTA DE FIGURAS **9**
LISTA DE TABELAS **12**
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS **13**
INTRODUÇÃO **15**
OBJETIVOS **16**
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **17**
1.1 Soldagem por fricção linear com mistura 17
1.1.1 Zonas resultantes do processo FSW 19
1.1.2 Aplicações do processo 22
1.1.3 Vantagens do processo FSW 23
1.1.4 Desvantagens do processo FSW 24
1.2 Ligas de alumínio 24
1.2.1 Classificação e tratamentos posteriores 25
1.2.2 Precipitados coerentes, semi-coerentes e incoerentes 27
1.2.3 Endurecimento por precipitação 28
1.2.4 Ligas da série 2xxx 30
1.2.5 Ligas da série 7xxx 31
1.3 Corrosão do alumínio e suas ligas 32
1.3.1 Corrosão do alumínio 32
1.3.2 Corrosão da liga AA2024 36
1.3.3 Corrosão da liga AA7050 39
1.3.4 Corrosão das ligas AA2024 e AA7050 soldadas por FSW 41
1.4 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) 42
2. MATERIAIS E MÉTODOS **46**
2.1 Preparação do corpo de prova 46
2.2 Fluxograma experimental 49

2.3 Microscopia ótica (MO) 49
2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 49
2.5 Técnicas eletroquímicas 50
2.6 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) 51
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 54
3.1 Caracterização microestrutural 54
3.1.1 Microscopia ótica 54
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 56
3.2 Voltametria cíclica 61
3.3 Potencial de circuito aberto 66
3.4 Resumo corrosão intercristalina 71
3.5 Técnica de varredura com eletrodo vibratório 73
3.6 Influência da soldagem na camada anodizada 77
CONCLUSÃO 82
REFERÊNCIAS 83
APÊNDICE A – Duplicatas voltamogramas 90
APÊNDICE B – Duplicatas potencial de corrosão 92

RESUMO

As ligas de alumínio AA2024 e AA7050 tradicionalmente são utilizadas na fabricação de estruturas da fuselagem e da asa de aeronaves. Normalmente, a união dos componentes dessas estruturas é realizada por rebites, já que processos de soldagem com fusão produziriam defeitos indesejáveis. O processo de soldagem por fricção linear com mistura ou Friction Stir Welding (FSW) é uma alternativa à união de chapas de ligas de alumínio por rebites haja vista que não há fusão do material durante a união. No presente trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico e a caracterização microestrutural de uma junta sobreposta, composta por um perfil extrudado da liga AA7050-T76511 e uma chapa da liga AA2024-T3, ambos previamente anodizados, soldada por fricção linear com mistura. O comportamento eletroquímico foi avaliado através da utilização da Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET), medidas do potencial de corrosão e curvas de voltametria cíclica em solução de 0,1 M de NaCl. Correntes anódicas mais intensas foram medidas na região da solda e ainda verificou-se que esta possui menores potenciais de pite e corrosão do que ambas as ligas. Também foi constatada a presença de corrosão intercristalina em ambas as ligas e na região da solda, porém com maior severidade na liga AA2024-T3.

Palavras-chave: friction stir welding; corrosão; ligas de alumínio; AA2024-T3; AA7050-T76511; SVET.

ABSTRACT

AA2024 and AA7050 aluminum alloys are traditionally used in the manufacture of fuselage structures and aircrafts wings. Usually, the component union of these structures is made using rivets since weld process with melting will produce unwanted defects. The Friction Stir Welding (FSW) process is an alternative way to replace the traditional rivet union of aluminum alloys in the aeronautical and aerospace industries since the material does not melt during the joint. In the present work it has been studied the electrochemical behavior and microstructural characterization of a lap joint composed of an extruded profile of AA7050-T76511 alloy and a sheet of AA2024-T3 alloy, both of them previously anodized and jointed by friction stir welding. The electrochemical behavior was evaluated by means of Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), measurements of the corrosion potential and cyclic voltammetry in 0,1 M NaCl. Higher anodic currents were found in the weld region, moreover this region has the lowest pit and corrosion potential. Intercrystalline corrosion was found in both alloys and in the weld region, with the highest intensity in the AA2024-T3 alloy.

Keywords: friction stir welding; corrosion; aluminum alloys; AA2024-T3; AA7050-T76511; SVET.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de ferramenta utilizada para realizar a solda FSW (Fonte: UNIVERSITY OF STUTTGART). 18
Figura 2: Ilustração demonstrando o princípio de funcionamento do processo *Friction Stir Welding*. 19
Figura 3: Classificação das regiões resultantes da soldagem por FSW da liga AA2024: (a) MB, (b) ZAC, (c) ZTMA e (d) NS (Fonte: THREADGRILL, 2009). 20
Figura 4: Microestrutura no interior dos grãos e ao longo dos contornos de grão realizadas por MET no (a) MB, (b) ZAC, (c) ZTMA, (d) ZTMA próxima ao NS e (e) NS (Fonte: SU, 2003). 22
Figura 5: Posições de soldagem possíveis no processo FSW: (a) solda de topo, (b) topo a 90°, (c) solda de topo em T, (d) solda sobreposta, (e) solda sobreposta múltipla, (f) solda sobreposta em T e (g) solda de filete (Fonte: MISHRA, 2005).....23
Figura 6: (a) interface coerente, (b) interface semi-coerente e (c) interface incoerente (Fonte: PORTER, 2009). 28
Figura 7: Diagrama binário Al-Cu (Fonte: INFOMET). 29
Figura 8: Zonas GP para ligas Al-Cu associadas ao tempo de envelhecimento e a dureza (Fonte: SMALMANN, 2014).....30
Figura 9: Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão do alumínio (HOLLINGSWORTH, 1990). 34
Figura 10: Mecanismo de formação do pite (VARGEL, 2004).....35
Figura 11: Esquema representando as linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um metal exposto a um eletrólito (Fonte: MANHABOSCO, 2013). 45
Figura 12: Amostra como recebida da EMBRAER. 46
Figura 13: Esquema ilustrativo da configuração de soldagem. 47
Figura 14: Detalhe da estrutura do *Boeing* 747 (Fonte: AVIATION EARTH). 48
Figura 15: Fluxograma experimental. 49
Figura 16: Fotos da SVET e seus dispositivos no laboratório Eletrocorr. 52
Figura 17: Detalhe da configuração da célula para aquisição dos mapas de corrente na SVET. 53
Figura 18: Esquema ilustrativo da janela e sentido de varredura. 53

Figura 19: Micrografia sem ataque metalográfico: (a) AA2024-T3 e (b) AA7050-T76511. 54
Figura 20: Micrografia em 3D das ligas realizadas após ataque metalográfico em reagente *Keller*: (a) AA2024-T3 e (b) AA7050-T76511. S, L e T são referentes as direções superficial, longitudinal e transversal, respectivamente. 55
Figura 21: Micrografia da junta sobreposta em corte transversal realizada após ataque metalográfico em reagente *Keller*: (a) visão geral, (b) zonas resultantes da soldagem FSW e (c) detalhe do NS e da ZTMA. 56
Figura 22: Caracterização por MEV-BSE e EDS da liga AA2024-T3. 59
Figura 23: Caracterização por MEV-BSE e EDS da liga AA7050-T76511. 60
Figura 24: Caracterização por MEV-BSE e EDS da região da solda. 60
Figura 25: Curvas de voltametria cíclica em NaCl 0,1 M realizadas com velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$: (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) corte transversal da solda. 62
Figura 26: Curvas de voltametria cíclica em NaCl 0,1 M realizadas com velocidade de varredura de 10 $mV.s^{-1}$: (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) corte transversal da solda. 63
Figura 27: MEV de topo das amostras após voltametria cíclica (1 $mV.s^{-1}$): (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) 7050-NS.....65
Figura 28: MEV-BSE em corte transversal das amostras após voltametria cíclica (1 $mV.s^{-1}$): (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) 7050-NS. 66
Figura 29: Potencial de circuito aberto das ligas AA2024 e AA7050 e do corte transversal da junta sobreposta. Imersão em NaCl 0,1 M por 18 h.....67
Figura 30: Detalhe da corrosão localizada na liga AA2024-T3 após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) imagem de topo e (b) imagem em corte transversal. 67
Figura 31: Detalhe da corrosão localizada na liga AA7050-T76511 após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) imagem de topo e (b) imagem em corte transversal. ...68
Figura 32: Detalhe da corrosão localizada no corte transversal da solda após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) 7050-NS, (b) 7050-NS em corte transversal, (c) 2024-ZAC, (d) 2024-BM e (e) 7050-BM. 69
Figura 33: Liga AA7050 submetida a imersão em NaCl 0,1 M por: (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 60 min, (d) 210 min, (e) 390 min e (f) 840 min. 71

Figura 34: (a) MO antes do ensaio SVET, (b) MO após ensaio SVET, (c) mapa-j imediatamente após imersão, (d) mapa-j após 15 minutos de imersão, (e) mapa-j após 30 minutos de imersão e (f) mapa-j após 45 minutos de imersão. 75
Figura 35: Mapa da localização dos pites gerado da analise por MO de três experimentos SVET. 76
Figura 36: Localização dos pites classificados por região.....77
Figura 37: Vista inferior da chapa da AA2024. Detalhe da alteração na coloração da camada anodizada. 78
Figura 38: OCP da camada anodizada na liga AA2024 longe e na solda imerso em solução de NaCl 0,1 M por 24h. 78
Figura 39: Voltametrias cíclicas realizadas em NaCl 0,1 M com velocidade de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$ 79
Figura 40: Vista inferior da chapa AA2024 na região da solda utilizada no ensaio de imersão: (a) antes da imersão, (b) 24 h após imersão, (c) 31 h após imersão, (d) detalhe da região B após 31 h, (e) detalhe da região A após 31 h, (f) 56 h após imersão, (g) detalhe da região A após 56 h e (h) detalhe da região C após 56 h. 81
Figura 41: Voltamogramas da liga AA2024 realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$. 90
Figura 42: Voltamogramas da liga AA7050 realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$. 90
Figura 43: Voltamogramas do corte transversal da solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$.....90
Figura 44: Voltamogramas da camada anodizada longe da solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$. 91
Figura 45: Voltamograma da camada anodizada próximo a solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$. 91
Figura 46: Potencial de corrosão das ligas AA2024 e AA7050 e do corte transversal da junta sobreposta (*cross section*).....92
Figura 47: Potencial de corrosão da camada anodizada na liga AA2024 afastada e próxima a solda. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Beneficios do processo FSW nos aspectos metalúrgicos, ambientais e energeticos. 24
Tabela 2: Famílias de ligas de alumínio conforme classificação da AA. 25
Tabela 3: Tipos de tratamentos térmicos e mecânicos conforme AA. 26
Tabela 4: Tipos de têmperas T de acordo AA. 26
Tabela 5: Propriedades das ligas utilizadas no presente trabalho. 32
Tabela 6: Composição química das ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 (% peso) .. 46
Tabela 7: Potencial de pite e de repassivação para as ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 e da junta soldada em corte transversal. 63
Tabela 8: Densidade de corrente catódica medida no final da varredura (E = -1100 mV). 64
Tabela 9: Penetração da corrosão intercristalina para as ligas AA2024 e AA7050 e para diferentes regiões da solda. 73
Tabela 10: Potencial de pite e de repassivação para a liga AA2024-T3 anodizada, região afastada da solda e próxima a solda. Taxas de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ e 10 $mV.s^{-1}$. 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔE	Diferença de potencial entre os picos de vibração
A	Área
AA	*The Aluminum Association*
ASET	*Automated Scanning Electrode Technique*
BSE	*Back-scattered electrons*
d	Amplitude de vibração do eletrodo
E	Potencial
OCP	Potencial de circuito aberto (potencial de corrosão)
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
EEO	Espectroscopia de Emissão Ótica
E_{pite}	Potencial de pite
$E_{rep\ 1}$	Potencial de repassivação do pite
$E_{rep\ 2}$	Potencial de repassivação da corrosão intercristalina
eV	Elétron-volt
EXCO	*Exfoliation Corrosion Test*
FAA	*Federal Aviation Administration*
FSW	*Friction Stir Welding*
Hz	Hertz
i	Corrente
i_c	Corrente catódica
j	Densidade de corrente
K	Kelvin
M	Concentração molar
m	Metro
MB	Material base
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
MO	Microscopia Ótica
NASA	*National Aeronautics and Space Administration*
NS	Núcleo da solda
Pa	Pascal

RPM	Rotações por minuto
s	Segundos
SHE	*Standard Hydrogen Electrode*
SiC	Carbeto de silício
SKPFM	*Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*
SMRE	*Scanning Microreference Electrode*
TWI	*The Welding Institute*
W	Watts
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZLP	Zona livre de precipitados
ZTMA	Zona termomecanicamente afetada
σ	Condutividade local do eletrólito

INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio destacam-se como um material metálico muito utilizado na Indústria Aeronáutica. Dados de 2010 mostraram que o setor de transporte foi o maior consumidor de alumínio no Canadá, Estados Unidos, Europa e Japão. No Brasil, este setor é superado apenas pelo setor de embalagens (ABAL, 2011).

Na indústria Aeronáutica, a união de chapas e perfis de ligas de alumínio normalmente é obtida com rebites. Porém, os rebites aumentam o peso da aeronave e são concentradores de tensão, podendo acarretar a nucleação e crescimento de trincas por fadiga.

Uma alternativa ao processo de rebitagem é o processo de soldagem. Entretanto, as ligas das séries 2xxx e 7xxx são de difícil soldagem por processos convencionais (com fusão), o que acarretaria em poros, trincas e segregações durante a solidificação, assim como o superenvelhecimento das regiões adjacentes, levando à perda das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão.

A soldagem por fricção linear com mistura (*friction stir welding*) é uma alternativa viável à rebitagem de ligas alumínio aeronáuticas, haja vista que não há fusão do material, além da confecção de uniões virtualmente livres de defeitos, ganhos em produtividade e redução no peso final da estrutura.

Aplicações em setores tecnológicos e industriais exigem alto grau de comprometimento do material. Por isso, faz-se necessário o entendimento da corrosão localizada para assegurar a confiabilidade e vida útil das estruturas. Devido a suas características, a corrosão localizada é um dos processos corrosivos mais nocivo, pois normalmente não é aparente e, muitas vezes, se origina em heterogeneidades da microestrutura intrínsecas ao material ou, ainda, provocadas devido à intervenção externa durante o processo de fabricação.

OBJETIVOS

Este trabalho objetiva o estudo do comportamento eletroquímico e a caracterização microestrutural de uma solda dissimilar sobreposta de um perfil extrudado da liga AA7050-T76511 e uma chapa da liga AA2024-T3, ambos previamente anodizados, soldadas por fricção linear com mistura (*Friction Stir Welding*).

Para avaliar o comportamento eletroquímico, utilizou-se a Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET) para determinar os mapas da densidade de corrente, medidas do potencial de corrosão e curvas de voltametria cíclica para determinação dos potencias de pite e repassivação.

A microestrutura foi caracterizada com a utilização de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, associada ou não ao ataque metalográfico.

Também, fez parte desta dissertação, a verificação da influência da soldagem na camada anodizada na chapa AA2024 da junta sobreposta.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Soldagem por fricção linear com mistura

O processo de soldagem por fricção linear com mistura ou *Friction Stir Welding* (FSW), desenvolvido pelo TWI (*The Welding Institute*) em 1991 (THOMAS, 1991; MIDLING, 1995) demonstrou ter grande possibilidade de aplicação em ligas de alumínio de difícil soldagem, como nas séries 2xxx e 7xxx, visto que a soldagem por FSW ocorre sem haver fusão do material.

Neste processo, uma ferramenta não consumível, composta pelo pino e ombro (Figura 1), é rotacionada, sob pressão, contra a superfície do material realizando a solda. FSW é um processo no estado sólido, isto é, a temperatura gerada pela rotação da ferramenta não é suficiente para alcançar o ponto de fusão da liga, mas suficiente para criar uma zona de deformação plástica e mistura (KALLEE, 2000; CAVALIERE, 2006). Esta região é misturada do lado de avanço da solda para o lado de recuo da solda (LIU, 1997). A Figura 2 ilustra o princípio de funcionamento do processo FSW para uma junta de topo.

O aquecimento gerado pelo processo pode provocar o crescimento ou a dissolução dos precipitados responsáveis pelo aumento da resistência mecânica e, consequentemente, sua reprecipitação. Liu *et al*. (1997) verificaram que para a liga 6061 A1-T6 os precipitados são geralmente menores no núcleo da solda, entretanto alguns precipitados grosseiros foram identificados nesta região. Para a liga 7075-T7451, Jata e demais colaboradores (2000) não observaram a presença destes precipitados na mesma região, indicando a completa dissolução dos mesmos.

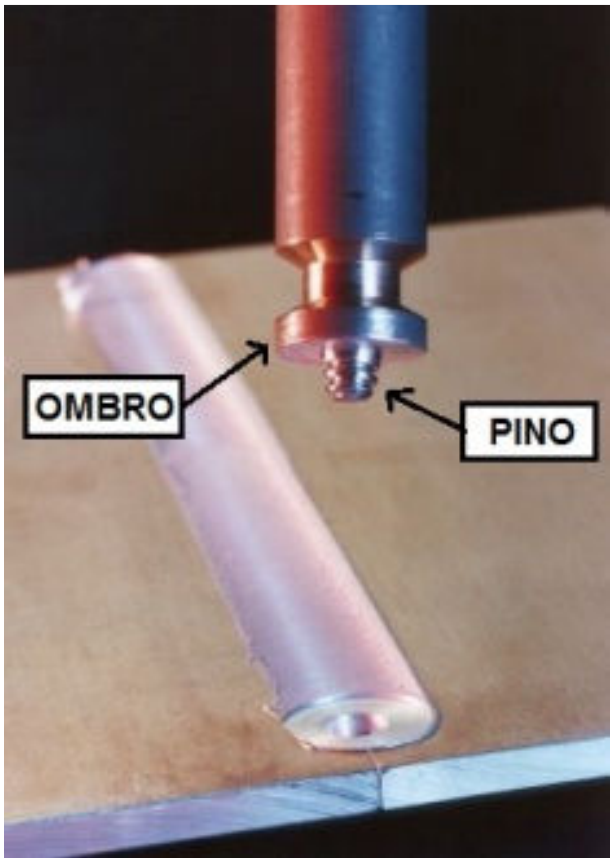


Figura 1: Exemplo de ferramenta utilizada para realizar a solda FSW (Fonte: UNIVERSITY OF STUTTGART).

Existem diversas ferramentas disponíveis para o processo. A geometria e dimensão do pino e do ombro desempenham papel importante no que se refere ao fluxo plástico de material. Maiores detalhes não serão abordados, pois isto não foi foco do presente trabalho, mas indica-se, como referência, o trabalho de Mishra e Ma (2005).

Basicamente, no processo FSW existem três parâmetros de operação; A velocidade de avanço da ferramenta, a rotação da ferramenta e o ângulo de inclinação da ferramenta (MISHRA, 2005). Este fato também evidencia uma grande vantagem do processo FSW frente a outras técnicas convencionais de soldagem que exigem, por exemplo, gás de proteção, metal de adição e/ou pré-aquecimento como artifícios para complementar a soldagem.

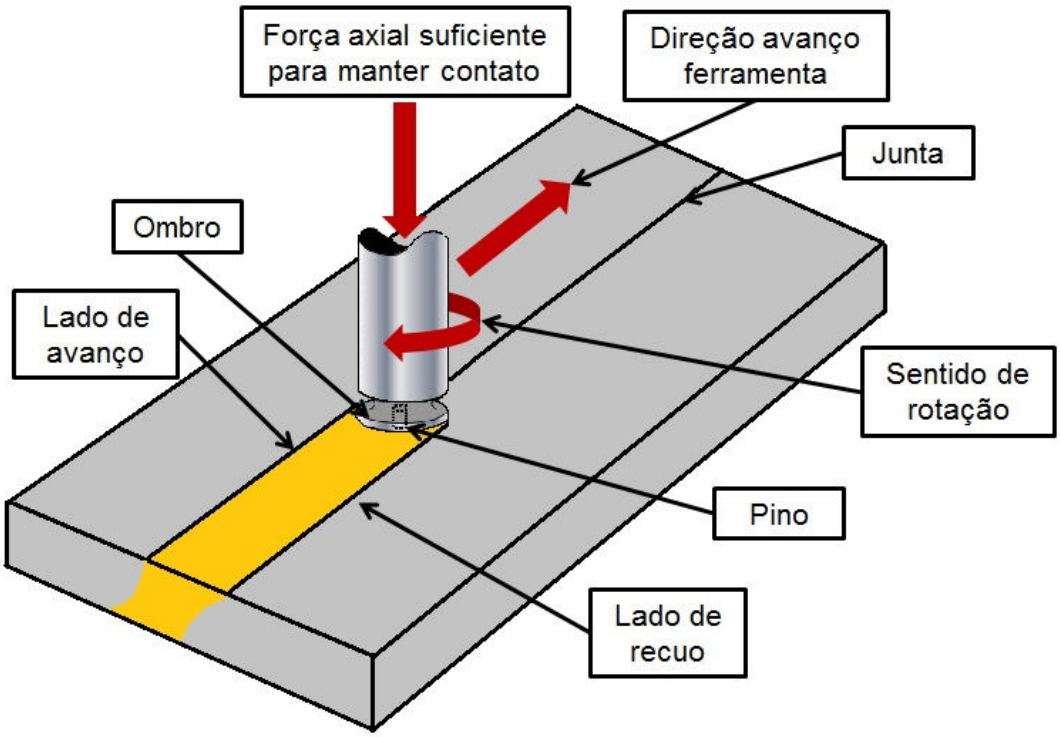


Figura 2: Ilustração demonstrando o princípio de funcionamento do processo *Friction Stir Welding*.

Em casos específicos alguns artifícios podem ser utilizados em conjunto com este processo, por exemplo, pré-aquecimento de materiais com alto ponto de fusão, como aço ou titânio, ou ainda, resfriamento para evitar o crescimento excessivo dos grãos recristalizados ou dissolução dos precipitados próximos ao núcleo da solda (MISHRA, 2005).

1.1.1 Zonas resultantes do processo FSW

Diversos estudos mostram que as diferentes regiões, com diferentes microestruturas e propriedades, formadas em ligas de alumínio soldadas por FSW são: região do núcleo da solda, conhecida como região do *nugget* (NS), zona termomecanicamente afetada (ZTMA), zona afetada pelo calor (ZAC) e região do material base (MB). A Figura 3 apresenta estas zonas para a liga AA2024 (THREADGRILL, 2009).

O material base (MB) não é afetado pelo processo de soldagem. Na zona afeta pelo calor (ZAC), o tamanho e o formato dos grãos são iguais ao material

base, sendo, esta região geralmente identificada pela alteração na dureza e na resposta ao ataque químico. Na região termomecanicamente afetada (ZTMA), o material sofre deformação plástica pela ação da ferramenta. Apesar do aporte de calor, não ocorre recristalização. A região do núcleo da solda (NS) é submetida à maior temperatura e deformação do processo, sendo a microestrutura geralmente composta por grãos equiaxiais finamente distribuídos devido ao processo de recristalização dinâmica (THREADGILL, 2009; BOUSQUET, 2011).

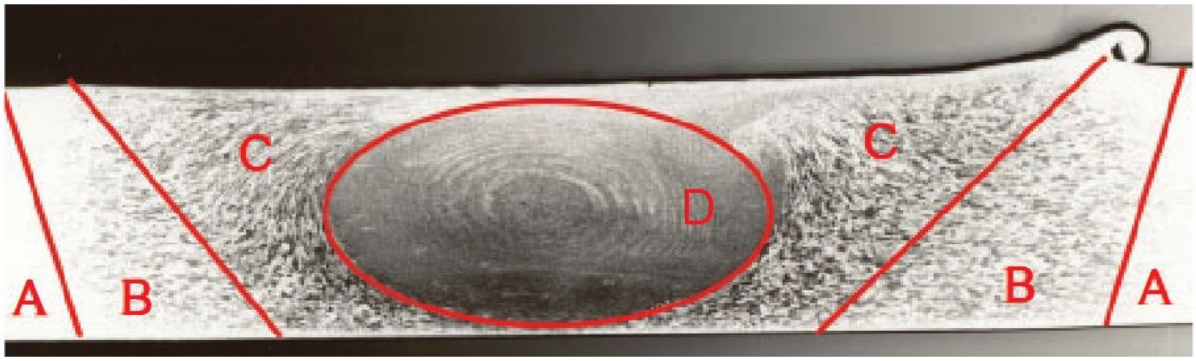


Figura 3: Classificação das regiões resultantes da soldagem por FSW da liga AA2024: (a) MB, (b) ZAC, (c) ZTMA e (d) NS (Fonte: THREADGRILL, 2009).

A Figura 4 mostra a distribuição dos precipitados no interior e nos contornos de grão da liga 7050-T651 analisada via MET por Su *et al*. (2003). No MB (Figura 4a) há uma distribuição homogênea de precipitados no interior dos grãos, sendo o tamanho dos precipitados menor que 50 nm, além de uma zona livre de precipitados (ZLP) de aproximadamente 25 nm de largura próxima ao contorno de grão. Na ZAC (Figura 4b) a distribuição continua homogênea, porém houve aumento significativo no tamanho dos precipitados e na largura da ZLP. Na ZTMA (Figura 4c) os precipitados estão distribuídos de forma heterogênea. Dois tipos de precipitados foram observados, uma classe com tamanho da ordem de 100 nm e a outra com 10 nm, a primeira classe localizada nos contornos de grão. Os precipitados maiores sofreram coalescimento e dissolução parcial devido à alta temperatura que esta região é exposta durante a soldagem. Já os precipitados menores, sofreram

completa dissolução e reprecipitaram de forma heterogênea durante o resfriamento. A Figura 4d mostra uma foto da ZTMA próxima ao NS. Basicamente houve completa dissolução dos precipitados devido à maior temperatura e reprecipitação no contorno de grão, subcontorno de grão e plano de discordâncias durante o resfriamento. No NS (Figura 4e) os precipitados se dissolveram e reprecipitaram durante o ciclo térmico da soldagem, sendo a distribuição fortemente dependente dos planos de discordâncias. Dentro dos grãos, os precipitados estão homogeneamente distribuídos com tamanho médio de 60 nm. No contorno de grão, os precipitados são maiores e com bom espaçamento entre eles, também há uma ZLP com 50 a 100 nm de espessura.

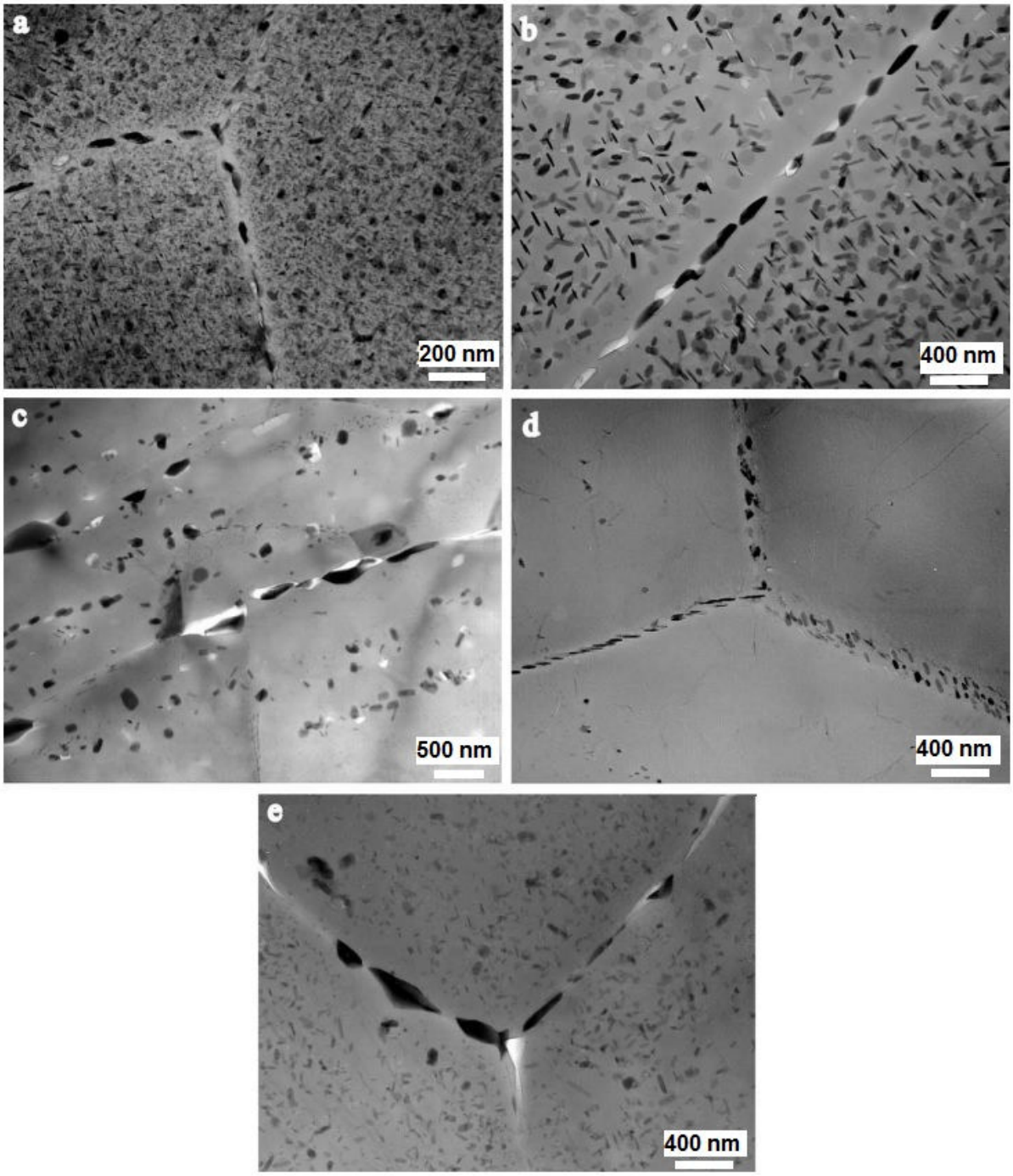


Figura 4: Microestrutura no interior dos grãos e ao longo dos contornos de grão realizadas por MET no (a) MB, (b) ZAC, (c) ZTMA, (d) ZTMA próxima ao NS e (e) NS (Fonte: SU, 2003).

1.1.2 Aplicações do processo

O Eclipse-500 (*Eclipse Aerospace*) foi o primeiro jato comercial a obter autorização pela *Federal Aviation Administration* (FAA) para utilização do FSW (TWI MAGAZINE, n. 122, 2003). De acordo com o fabricante, aproximadamente 60% dos rebites foram substituídos por soldas obtidas por FSW, sendo que o tempo de

fabricação foi 10 vezes menor comparado ao processo de união por rebites. Além disto, houve redução do peso final da aeronave, pela ausência do peso dos rebites.

O processo FSW também tem grande potencial de aplicação na indústria aeroespacial. A busca constante pela redução no custo de fabricação e também no peso de equipamentos aeroespaciais abre grandes possibilidades para o processo. Em 2001, a NASA incluiu o FSW em seu processo de fabricação dos tanques externos de hidrogênio e oxigênio dos ônibus espaciais, sendo que em 2009, ocorreu o primeiro lançamento com esta tecnologia (COTTON, 2012; PRATER, 2014).

De acordo com Mishra e Ma (2005), diversas posições de soldagem podem ser realizadas com o método FSW, a Figura 5 apresenta diferentes configurações possíveis de soldagem. Esta tecnologia também é utilizada na indústria automobilística, naval, de trens entre outras.

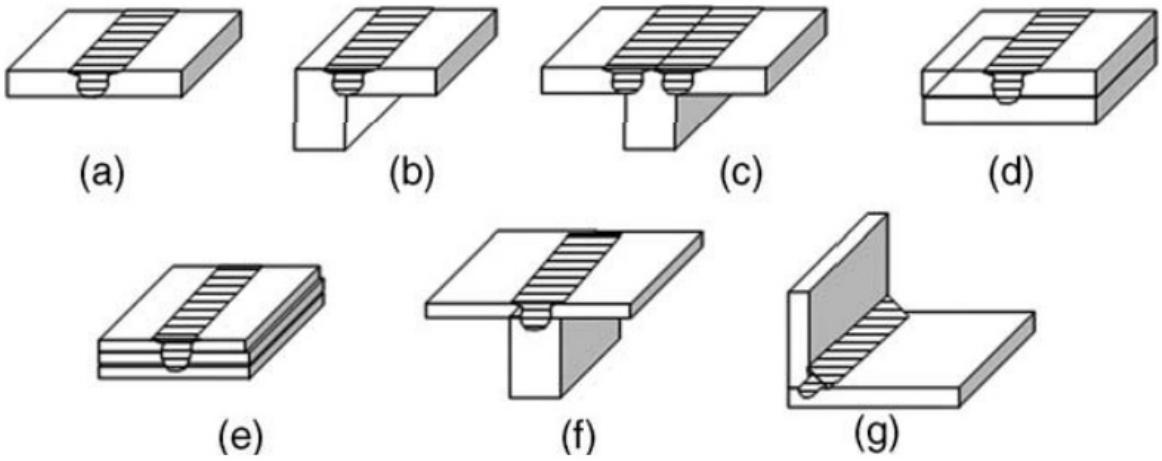


Figura 5: Posições de soldagem possíveis no processo FSW: (a) solda de topo, (b) topo a 90°, (c) solda de topo em T, (d) solda sobreposta, (e) solda sobreposta múltipla, (f) solda sobreposta em T e (g) solda de filete (Fonte: MISHRA, 2005).

1.1.3 Vantagens do processo FSW

A soldagem por fricção linear com mistura é considerada uma tecnologia sustentável, devido a sua eficiência energética, baixo impacto ambiental e versatilidade (MISHRA, 2005). Este processo também apresenta vantagens no que

se refere à metalurgia ou qualidade da solda. A Tabela 1 apresenta uma série de benefícios associados ao processo.

Tabela 1: Beneficios do processo FSW nos aspectos metalúrgicos, ambientais e energeticos.

Metalúrgicos	Ambientais	Energéticos
Processo no estado sólido Excelentes propriedades metalúrgicas na região da solda Sem perda de elementos de liga Microestrutura refinada Boa estabilidade dimensional e repetibilidade Ausência de trincas Baixa distorção	Sem gás de proteção Superfície não precisa de limpeza Elimina uso de desengraxantes Elimina resíduos do esmerilhamento Redução de consumíveis (arames, gases, etc.)	Utiliza apenas 2,5 % da energia necessária na soldagem a laser Redução no consumo de combustível de aviões, automóveis, navios e trens fabricados com esta tecnologia

Fonte: MISHRA, 2005.

1.1.4 Desvantagens do processo FSW

Obviamente o processo também apresenta pontos negativos. Por exemplo, as soldas de filete não são facilmente realizadas devido à ausência de um metal de adição. O fato de o processo ser totalmente mecanizado dificulta ou impede a operação em locais de difícil acesso ou ainda para geometrias muito complexas. A permanência de um orifício no momento de afastamento da ferramenta, como apresentado na Figura 1, também caracteriza uma desvantagem (THREADGILL, 2009).

1.2 Ligas de alumínio

As ligas de alumínio foram desenvolvidas para superar as limitações que o alumínio puro possui. O pioneiro no desenvolvimento de ligas de alumínio foi o metalurgista alemão Alfred Wilm em 1903. Alfred descobriu o fenômeno de endurecimento por precipitação utilizando uma liga de alumínio com 4% de cobre. Mais tarde, em 1909, ele desenvolveu a liga Al-Cu-Mg-Mn e a batizou como duralumínio. Este foi o início do desenvolvimento das ligas conhecidas hoje como a família 2xxx (DWIGHT, 1999).

Na década de 1920 surgiram as ligas Al-Mg-Si (6xxx) e Al-Mg (5xxx). A última, desenvolvida na cidade de Birmingham (Reino Unido) e nomeada como "*Birmabright*", não era tratável termicamente, logo a sua resistência era aumentada pelo encruamento gerado na laminação a frio. Possuía boa resistência à corrosão e foi largamente utilizada na indústria naval na década de 1930 (DWIGHT, 1999).

A década de 1930 foi o marco no desenvolvimento das ligas de alumínio. Novamente Alfred, apresentou uma nova liga da série 2xxx superior a liga anteriormente desenvolvida por ele, a "*superdural*". A liga de Al-Zn-Mg apareceu em 1936 e foi a precursora da série 7xxx (DWIGHT, 1999).

Até o ano de 1939, praticamente todas as ligas atualmente utilizadas já haviam sido desenvolvidas (DWIGHT, 1999). A Segunda Guerra Mundial foi responsável pelo grande salto no desenvolvimento e na utilização de alumínio naquela década. Houve construção em larga escala de aviões militares a partir de chapas de alumínio rebitadas. Somente no Reino Unido, foram fabricadas 22.000 unidades do avião *Supermarine Spitfire* entre os anos 1936 e 1947 (DWIGHT, 1999).

1.2.1 Classificação e tratamentos posteriores

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. A Tabela 2 apresenta a classificação da AA para as ligas de alumínio.

Tabela 2: Famílias de ligas de alumínio conforme classificação da AA.

Ligas trabalhadas	Designação	Ligas fundidas	Designação
Al puro	1xxx	Al puro	1xx.x
Cu	2xxx	Cu	2xx.x
Mn	3xxx	Si + (Cu e/ou Mg)	3xx.x
Si	4xxx	Si	4xx.x
Mg	5xxx	Mg	5xx.x
Mg e Si	6xxx	Zn	6xx.x
Zn	7xxx	Ti	7xx.x

Outros	8xxx	Outros	8xx.x

Entre as famílias, as ligas das séries 2xxx, 6xxx, 7xxx e grande parte da 8xxx, são termicamente tratáveis, isto é, a resistência mecânica é modificada com tratamentos térmicos. Já para as séries 1xxx, 3xxx, 4xxx e 5xxx o aumento de resistência mecânica é obtido por meio de trabalho mecânico (encruamento).

Os tratamentos térmicos e mecânicos também foram classificados pela AA conforme a Tabela 3. A letra T é sempre seguida de um ou mais dígitos, sendo o primeiro dígito entre 1 e 10 indicativo de uma sequência específica do tratamento (Tabela 4).

Tabela 3: Tipos de tratamentos térmicos e mecânicos conforme AA.

Símbolo	Designação
F	Como fabricado: produtos que passaram por trabalho a frio ou a quente ou foram fundidos sendo que nenhum processo de tratamento térmico ou endurecimento foi aplicado.
O	Recozido: utilizado em produtos inicialmente trabalhados para reduzir a resistência mecânica ou fundidos para aumentar a ductilidade e estabilidade dimensional.
W	Solubilizado: uma têmpera instável aplicada em ligas que envelhecem espontaneamente na temperatura ambiente. Usado quando um período de envelhecimento natural é indicado.
T	Tratamentos térmicos diferentes de F, O ou W. Possui classificação específica.
H	Só aplicado em ligas trabalhadas mecanicamente. Produtos passarão por encruamento, que pode ser seguido de tratamento térmico para redução da resistência. Possui classificação própria.

Fonte: METALS, v. 2, 1990.

Tabela 4: Tipos de têmperas T de acordo AA.

Tratamento	Especificação
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.

Fonte: METALS, v. 2, 1990.

1.2.2 Precipitados coerentes, semi-coerentes e incoerentes

Basicamente existem três importantes tipos de interfaces nas ligas metálicas: a superfície livre de um cristal (interface sólido/vapor), o contorno de grão e interface entre fases. A segunda divide cristais que possuem a mesma composição química e estrutura cristalina, mas que possuem diferente orientação no espaço. A terceira separa duas diferentes fases que podem ter diferentes estruturas cristalinas e/ou composição química (PORTER, 2009).

A interface entre fases pode ser classificada em: coerentes, semi-coerentes e incoerentes (Figura 6).

Há uma interface totalmente coerente quando duas fases encaixam perfeitamente na interface que as separa, isto é, o arranjo atômico é comum a ambas as fases (PORTER, 2009).

A tensão associada a uma interface coerente irá aumentar a energia total do sistema, logo tornar-se-á mais favorável, energeticamente, a substituição da interface coerente por uma interface semi-coerente periodicamente separada por discordâncias (PORTER, 2009).

A interface é dita incoerente quando as fases possuem arranjos atômicos muito diferentes o que impede um perfeito encaixe entre elas na interface. Também será incoerente se a distância interatômica diferir mais que 25%, mesmo que o arranjo de átomos seja similar (PORTER, 2009).

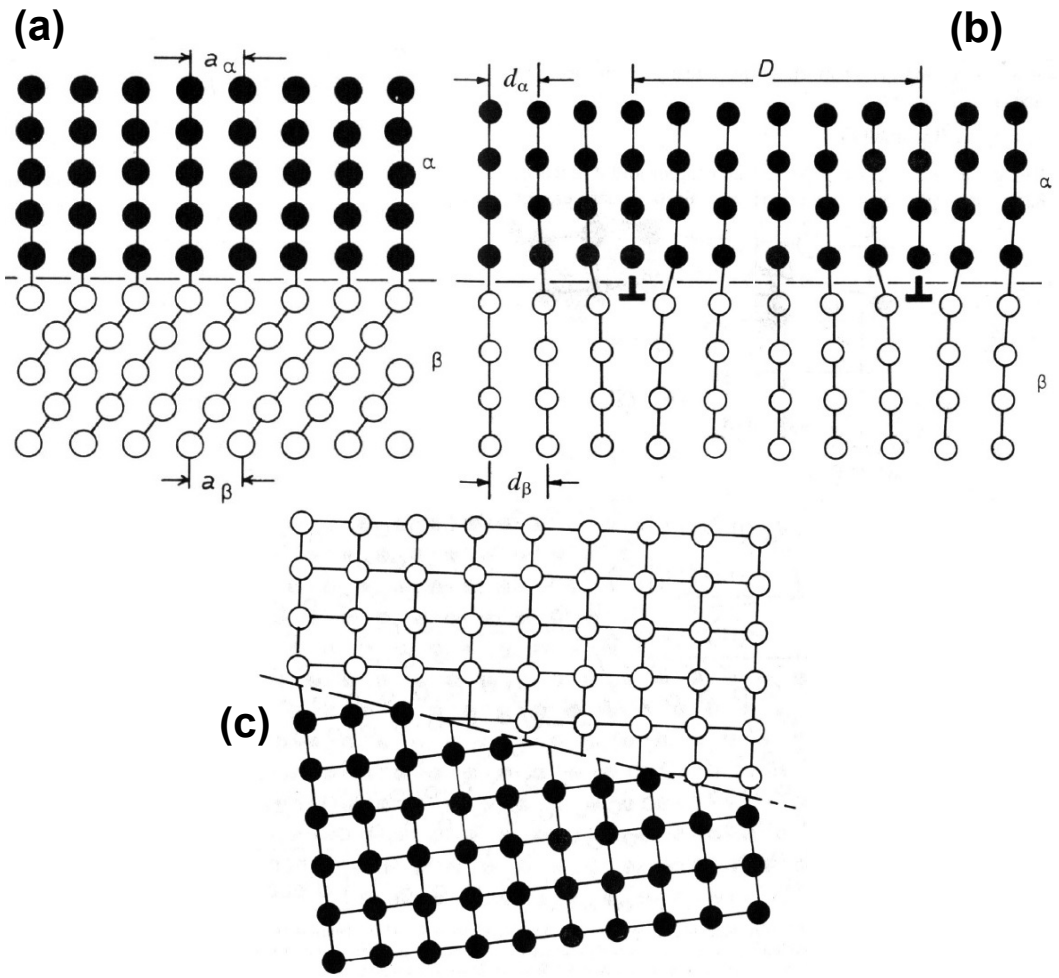


Figura 6: (a) interface coerente, (b) interface semi-coerente e (c) interface incoerente (Fonte: PORTER, 2009).

1.2.3 Endurecimento por precipitação

O endurecimento por precipitação é conhecido e largamente utilizado para aumentar a resistência mecânica de ligas metálicas. Pode-se utilizar como exemplo a liga AA2024. A Figura 7 apresenta o diagrama de fases do sistema binário Al-Cu. Percebe-se que o cobre possui uma solubilidade decrescente no alumínio (fase α) com a redução na temperatura, precipitando-se a segunda fase θ ($CuAl_2$). Portanto, para aumentar a resistência mecânica da liga por precipitação três etapas são necessárias: solubilização, têmpera e envelhecimento.

A solubilização é feita no campo monofásico α, nesta etapa todo o cobre irá se dissolver na matriz metálica de alumínio. Após, um resfriamento muito rápido será feito para que se obtenha uma solução sólida supersaturada. Este resfriamento inibe

a precipitação de θ e a liga permanece em baixa temperatura num estado supersaturado instável. No envelhecimento haverá a precipitação da segunda fase $CuAl_2$.

Na verdade a precipitação segue uma sequência de etapas descobertas por Guinier e Preston em 1938, as chamadas zonas GP. Esta sequência de formação dos precipitados depende da temperatura de envelhecimento e da quantidade de elemento de liga. Por exemplo, se o teor de cobre for alto e a temperatura de envelhecimento for baixa, a sequência é GP [1], GP [2], θ' e θ ($CuAl_2$). Para temperaturas altas, uma ou mais destas etapas intermediarias podem ser omitidas, entretanto haverá diferença nas curvas de dureza (Figura 8) (SMALMANN, 2014).

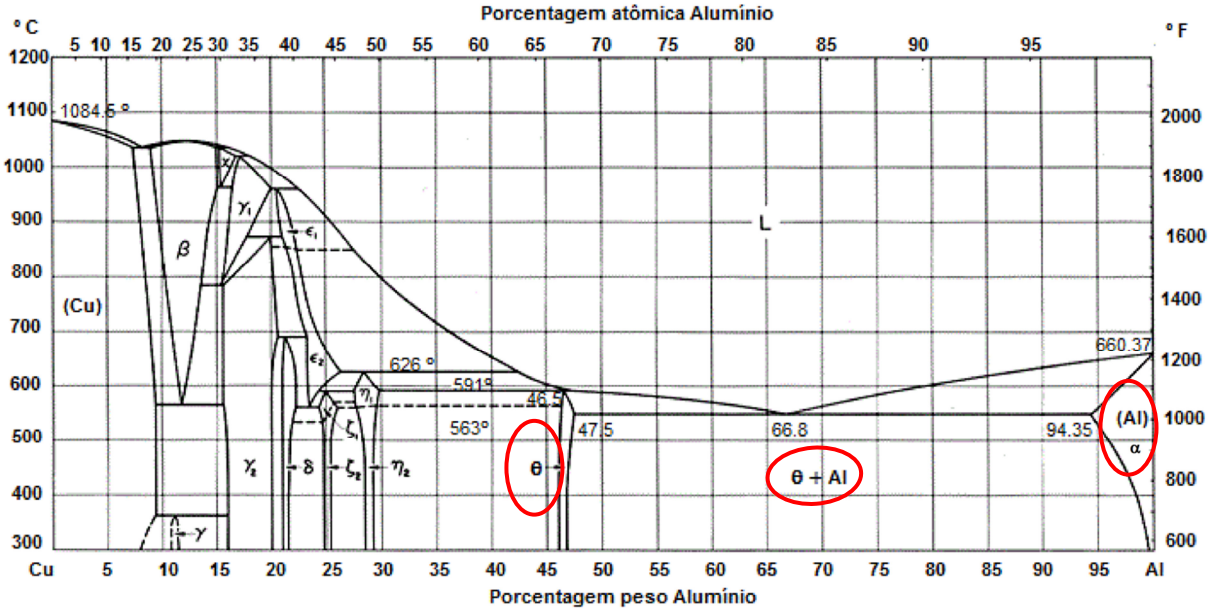


Figura 7: Diagrama binário Al-Cu (Fonte: INFOMET).

A GP [1] pode ser descrita como o estágio inicial de envelhecimento onde há uma aglomeração de átomos de cobre em forma de discos muito pequenos e delgados (*clusters*) (CALLISTER, 2000). A zona GP [2] é melhor descrita como um precipitado coerente intermediário, pois possui estrutura cristalina, por isso muitas vezes é designada com θ''. Possuem 10 nm de espessura e 150 nm de diâmetro e

uma estrutura cristalina tetragonal que encaixa perfeitamente na matriz de alumínio nas direções A e B (SMALMANN, 2014).

A estrutura de transição θ' é praticamente a estrutura estável θ (Cu_2Al). Ambas possuem a estrutura cristalina tetragonal, entretanto a primeira é parcialmente coerente com a matriz de alumínio enquanto a segunda é incoerente. A Figura 8 também mostra que o desenvolvimento de θ' é acompanhado por redução na dureza. Isto é resultado do crescimento das partículas e redução no número das mesmas. Se o tempo de envelhecimento for ainda maior, as partículas incoerentes e estáveis θ poderão substituir as partículas θ' e a liga tornar-se-á ainda mais dúctil (ABBASCHIAN, 2004).

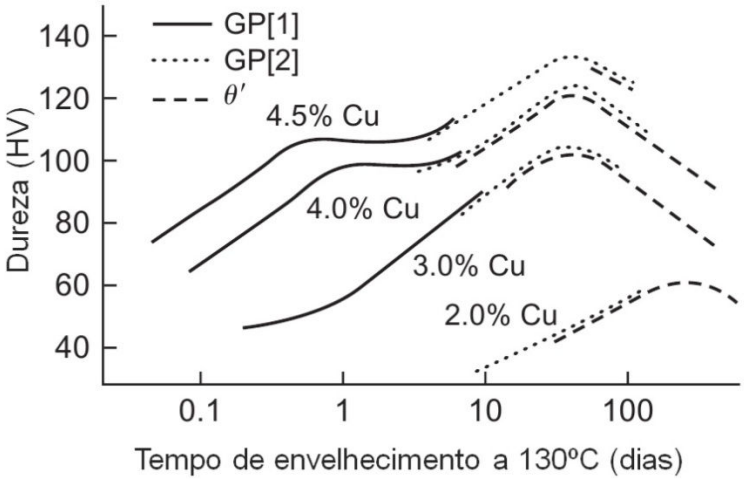


Figura 8: Zonas GP para ligas Al-Cu associadas ao tempo de envelhecimento e a dureza (Fonte: SMALMANN, 2014).

1.2.4 Ligas da série 2xxx

Nesta família o cobre e o magnésio são os principais elementos de liga. É pré-requisito a utilização de tratamentos térmicos para aumentar a resistência mecânica sendo possível superar aços baixo carbono nesta propriedade. Nesta família, o envelhecimento aumenta o limite de escoamento, reduz a ductilidade e não afeta consideravelmente o limite de resistência à tração (METALS, 1990).

As ligas da série 2xxx não possuem boa resistência à corrosão e, em diversas situações, estão sujeitas a corrosão por pites e intergranular (ZHANG, 2003). Por

isso, em muitas aplicações são revestidas com uma camada de alumínio de alta pureza ou com uma liga da série 6xxx, as chamadas *Alclad* (METALS, 1990).

As ligas Al-Cu são as ligas mais utilizadas para fabricação da estrutura das aeronaves quando o principal fator para seleção é a resistência ao dano. A alta resistência das ligas que contem magnésio vem da precipitação das fases θ (Al_2Cu) e S (Al_2CuMg), levando a uma performance superior as demais ligas no que se refere à resistência ao dano e a propagação de trincas de fadiga. Apesar da influência positiva das fases intermetálicas nas propriedades mecânicas, elas são diretamente responsáveis pela redução na resistência à corrosão destas ligas (DURSUN, 2014).

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 (GUILLAUMIN, 1999). Por se tratar de uma liga de endurecimento por precipitação, naturalmente é de difícil soldagem por processos convencionais devido à formação de trincas a quente e perda de resistência mecânica no cordão de solda (MATRUKANITZ, 1990).

1.2.5 Ligas da série 7xxx

Nesta classe de ligas o zinco é o principal elemento de liga com teores que variam entre 1 e 8%. Adições de magnésio tornam as ligas tratáveis termicamente resultando em moderada a alta resistência e adições extras de cobre e cromo são usuais. Caracterizam-se por apresentarem baixa resistência à corrosão sob tensão, por isso, muitas vezes são superenvelhecidas para obter melhor combinação de força, resistência à corrosão e à fratura (METALS, 1990).

Apresentam os níveis mais altos de resistência mecânica entre todas as famílias, por isso, destacam-se na indústria aeronáutica. Apresentam uma menor

temperatura de solubilização, próxima a 480 ºC, inclusive em algumas ligas desta família pode haver completa dissolução das fases ricas em zinco. Em caso de superaquecimento zonas segregadas com concentrações incomuns de Al_2CuMg indicaram o mesmo (HATCH, 1990).

Devido à alta resistência, esta família é principalmente utilizada para fabricação da parte superior da asa, longarinas e estabilizadores horizontais e verticais (DURSUN, 2014).

A liga AA7050 é uma importante liga aeronáutica, pois apresenta uma boa relação entre resistência mecânica, resistência à corrosão sob tensão e tenacidade. Também, caracteriza-se por manter suas propriedades em peças de baixa espessura (DURSUN, 2014).

Especificamente o tratamento T7651 aplicado na liga AA7050, significa que a liga foi solubilizada, passou por um processo de alívio de tensões via estiramento e finalmente revenida em dois estágios. Segundo a Alcoa, a liga AA7050-T7651 combina alta resistência mecânica, boa resistência a esfoliação e razoável resistência a corrosão sob tensão.

A Tabela 5 apresenta algumas propriedades das ligas AA2024-T3 e AA7050-T7651.

Tabela 5: Propriedades das ligas utilizadas no presente trabalho.

Liga	Limite Resistência à Tração (MPa)	Limite Escoamento (MPa)	Módulo Elasticidade (GPa)	Resistência Cisalhamento (MPa)	Densidade ($g.cm^{-3}$)
2024-T3	485	345	73	285	2,78
7050-T7651	550	490	72	325	2,83

Fonte: METALS, v. 2, 1990.

1.3 Corrosão do alumínio e suas ligas

1.3.1 Corrosão do alumínio

De forma simplificada, a oxidação do alumínio em meio aquoso ocorre conforme a seguinte reação (FOLEY, 1982):

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

Esta reação será balanceada pela redução simultânea de íons presentes na solução. Considerando-se uma solução aquosa como a água do mar, por exemplo, somente duas reações de redução são possíveis:

- redução de H^+ oriundos da dissociação da água:

$$3H^+ + 3e^- \rightarrow {}^3/_2H_2$$

- redução do oxigênio dissolvido na água:

- meio básico ou neutro: $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

- meio ácido: $O_2 + H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Sendo a reação global da corrosão do alumínio em meio ácido:

$$Al + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + {}^3/_2H_2$$

ou

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + {}^3/_2H_2$$

Portanto, a corrosão do alumínio resulta na formação de alumina $Al(OH)_3$, que é insolúvel em água e se precipita como um gel branco, normalmente encontrada na corrosão por pites como um gel branco na forma de flocos.

Diferentes tipos de corrosão podem ocorrer no alumínio e em suas ligas, como corrosão generalizada, corrosão por pites, corrosão sob tensão e corrosão intercristalina. O tipo predominante é dependente de diversos fatores que são intrínsecos ao metal, ao meio e as condições de uso (VARGEL, 2004). No caso dos elementos de liga, eles modificam o comportamento eletroquímico do alumínio, conforme mostra a Figura 9.

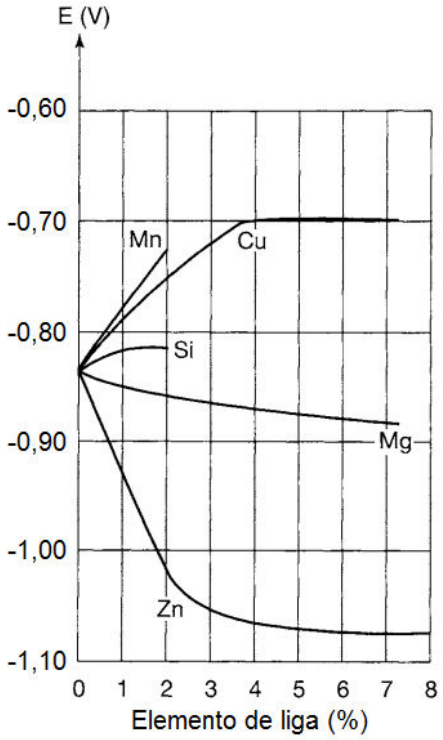


Figura 9: Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão do alumínio (HOLLINGSWORTH, 1990).

1.3.1.1 Corrosão por pites

O alumínio está sujeito à corrosão por pites em soluções com valores de pH próximos a neutralidade, ou seja, praticamente todos os ambientes naturais são capazes de provocar este tipo de corrosão no alumínio. No local do ataque, as cavidades estarão cobertas por um volumoso gel branco de alumina $Al(OH)_3$ (VARGEL, 2004).

Assim como outros metais passivos, a formação do pite está relacionada com a ruptura local do filme passivo (KAESCHE, 1969). O mecanismo eletroquímico da corrosão por pites é complexo e ainda não totalmente entendido, entretanto sabe-se que este tipo de corrosão envolve dois estágios: a nucleação e a propagação (REBOUL, 1997).

No que tange a nucleação, é de conhecimento que este tipo de corrosão ocorre em meios que contenham cloretos. Os íons cloretos Cl^- adsorvidos no filme passivo levam a ruptura do mesmo (BOGAR, 1973). O oxigênio irá se reduzir

lentamente nas áreas catódicas, geralmente em precipitados localizados sob o filme óxido (VARGEL, 2004).

Apenas uma pequena fração dos pites inicialmente nucleados irão se propagar de acordo com as seguintes reações eletroquímicas (BROWN, 1938) (Figura 10):

- oxidação no ânodo formado no fundo do pite:

$$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^-$$

- redução no cátodo formado fora do pite:

- do O_2: $^2/_3O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^-$

ou

- do H^+: $6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2$

Sendo a reação total:

$$2Al + 3H_2O + {}^3/_2O_2 \rightarrow 2Al(OH)_3$$

A formação de íons OH^- ou o consumo de íons H^+ levarão ao aumento local do pH. A dissolução de íons Al^{3+} no interior do pite cria um campo elétrico que desloca íons Cl^-, neutralizando quimicamente a solução com a formação de $AlCl_4^-$ (VARGEL, 2004).

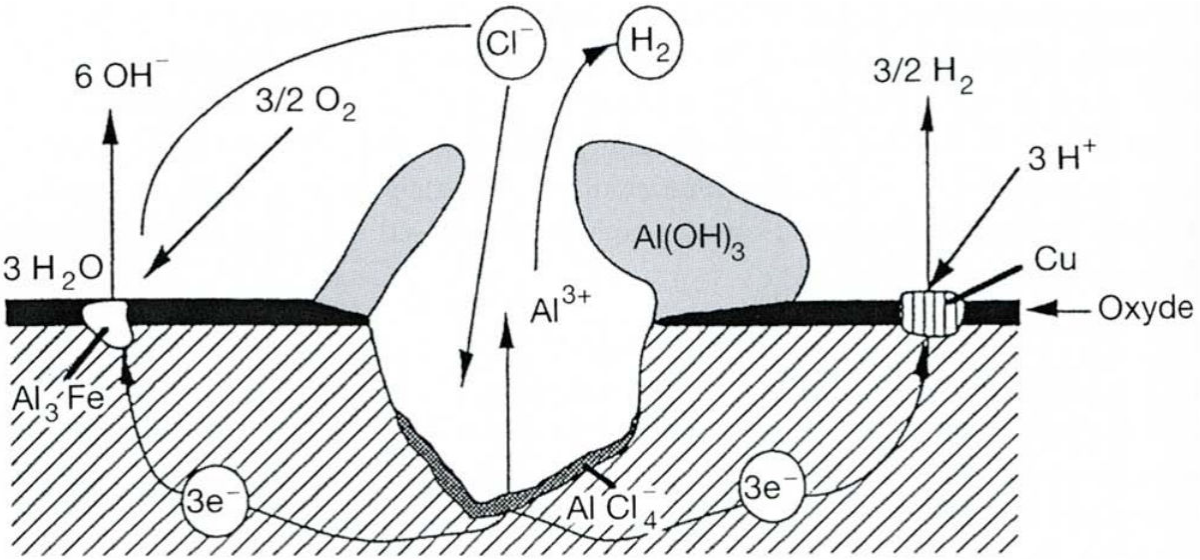


Figura 10: Mecanismo de formação do pite (VARGEL, 2004).

A hidrolise do Al^{3+} irá levar a acidificação no interior do pite, tornando o meio local mais agressivo, levando a auto propagação do mesmo, conforme a seguinte reação (VARGEL, 2004):

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$

Com a alta concentração de íons Al^{3+} no interior da cavidade, há difusão destes para a abertura do pite onde o pH é alcalino devido a reação catódica, especialmente nas laterais próximas a cavidade, onde haverá precipitação de $Al(OH)_3$ (VARGEL, 2004).

1.3.1.2 Corrosão intercristalina

A corrosão intercristalina pode começar a partir de pites, entretanto não há relação entre a profundidade da corrosão intercristalina e o diâmetro do pite. Isto significa que este tipo de corrosão pode se originar em pites superficiais (VARGEL, 2004).

Esta corrosão é causada pela diferença do potencial eletroquímico que existe entre o interior do grão e o contorno de grão, onde as fases intermetálicas se precipitam. O potencial de dissolução destes precipitados é diferente da matriz (interior do grão), logo duas situações são possíveis quando há corrosão intercristalina (VARGEL, 2004):

- se o precipitado é mais nobre que a solução sólida da matriz (Al_3Fe, Al_2Cu), haverá dissolução do interior do grão;

- se o precipitado for anódico em relação à matriz ($MgZn_2$, Al_3Mg_2, Mg_2Si), haverá dissolução do mesmo.

1.3.2 Corrosão da liga AA2024

A distribuição heterogênea do cobre na liga AA2024 é a principal razão para a baixa resistência à corrosão por pites e sob tensão desta liga (BUCHHEIT, 1997;

LIAO 1999). A corrosão por pites inicia na periferia das partículas intermetálicas, ou de segunda fase, na liga AA2024 (SHAO, 2003).

Basicamente, existem na liga AA2024 dois tipos de partículas de segunda fase. Uma é a fase Al-Cu-Mg com composição nominal de Al_2CuMg e a outra, Al-Cu-Fe-Mn com uma composição nominal complexa e com variações nos elementos. Sendo a primeira (fase S), comumente identificada como a principal responsável pela corrosão localizada nesta liga (BUCHHEIT, 1997; SHAO, 2003).

Sobre regiões heterogêneas existem microdefeitos na camada do filme passivo, e diferentes potenciais existem entre as partículas intermetálicas e a matriz de alumínio. Estes defeitos e o par galvânico podem resultar em corrosão localizada e aumentar a susceptibilidade à corrosão por pites quando a liga for exposta a soluções contendo cloretos (SHAO, 2003).

Buchheit *et al.* (1997) demonstraram, a partir da imersão da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1 M em diferentes valores de pH, a dissolução preferencial do magnésio e do alumínio dos precipitados Al_2CuMg (fase S). A imersão acompanhada de análises posteriores de MEV e EDS comprovou a dissolução preferencial destes elementos e um forte aumento no teor de cobre no precipitado atacado. O enriquecimento em cobre torna o precipitado catódico levando à corrosão da matriz em sua periferia. Já o precipitado Al-Cu-Fe-Mn geralmente não apresenta corrosão em sua periferia.

Shao *et al.* (2003) utilizaram a técnica de varredura com eletrodo de referência (SMRE) em meio contendo cloreto para estudar a corrosão localizada na liga AA2024. Demonstraram que a fase S é anódica em relação à matriz de alumínio, havendo ataque seletivo da mesma. Em algumas partículas da fase S, a formação de pites na periferia das mesmas foi explicada pelo ataque seletivo do

magnésio presente nesta fase. O empobrecimento em magnésio e o enriquecimento em cobre torna o precipitado catódico facilitando a corrosão da matriz da liga AA2024. Tão pouco verificaram os autores ataque ao redor da fase Al-Cu-Fe-Mn, catódica em relação à matriz, provavelmente por esta partícula atuar como cátodo pouco efetivo ou ainda devido à formação de um filme de óxido protetor.

Guillaumin e Mankowsky (1999) mostraram que a liga AA2024-T351 apresenta em solução contendo cloreto dois potenciais importantes acima dos quais a corrente aumenta de maneira brusca, chamados de potenciais de quebra (*breakdown potential*). O mais negativo está 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, tanto corrosão por pites como intergranular se desenvolve, portanto, provavelmente este seja o potencial de ataque da matriz. O contorno de grão é susceptível à dissolução, pois é anódico em relação ao restante da matriz de alumínio e a dissolução anterior dos precipitados no contorno de grão torna esta região ainda mais susceptível ao ataque.

Guillaumin e Mankowsky (1999) verificaram ainda que a dissolução da matriz na periferia da fase S ocorre antes do potencial de dissolução desta fase ser alcançado. A partir de análises com MET, verificaram a presença de precipitados dispersos ($Al_{20}Mn_3Cu_2$) no entorno da fase S e, entre eles, uma zona livre de precipitados. Esta zona livre é anódica tanto em relação a fase S como em relação aos precipitados dispersos, portanto, há a formação de par galvânico e consequente dissolução desta zona livre de precipitados. O precipitado Al-Cu-Fe-Mn também apresenta em sua periferia uma zona livre de precipitados, entretanto a corrosão em torno da fase S é mais rápida e intensa, provavelmente devido a presença de

magnésio que acelera a reação catódica levando a formação de camadas alcalinas difusas próximas a fase S.

Zhang e Frankel (2003) também encontraram dois potenciais de quebra para a liga AA2024-T3. Verificaram que o potencial mais anódico está relacionado à dissolução da fase S e nucleação de pites. Entretanto, o potencial mais nobre está relacionado com o intenso desenvolvimento de corrosão intergranular. Os autores reportam que o desenvolvimento inicial da corrosão intergranular ocorre logo abaixo do potencial mais nobre, porém necessita de certo tempo para a nucleação, intensificando-se largamente no potencial mais nobre.

Diferentemente dos precipitados citados acima, formados durante o processo de solidificação, o precipitado Al_2Cu, fase θ, forma-se, principalmente, durante a etapa de envelhecimento da liga. Este precipitado é considerado catódico em relação à matriz de alumínio (LI, 2005). Entretanto, o potencial de corrosão destas partículas pode variar entre -0,76 V/ECS e -0,38 V/ECS, dependendo do eletrólito e da presença ou não de oxigênio, de acordo com levantamento realizado por Buchheit (1995). Durante a sua precipitação, uma região empobrecida em cobre é formada em seu entorno, sendo esta susceptível à corrosão localizada (BUCHHEIT, 1997).

1.3.3 Corrosão da liga AA7050

Assim como para a liga AA2024, a presença de intermetálicos ricos em elementos de liga é fator agravante para que ocorra a corrosão localizada da liga AA7050, haja vista que o comportamento eletroquímico dos mesmos é significativamente diferente da matriz que os envolve (BUCHHEIT, 1995).

Dentre os precipitados esperados na liga AA7050, maior importância eletroquímica vem sendo dada ao precipitado Al_7Cu_2Fe. Esta fase se forma durante

a solidificação da liga, possui forma irregular, pode ultrapassar os 10 μm de dimensão e sua composição química não é afetada de forma significativa durante os tratamentos termomecânicos. Entretanto, a laminação e a extrusão tendem a fragmentá-la e alinhá-la em bandas (BIRBILIS, 2006). Os precipitados contento cobre e ferro são catódicos em relação à matriz, promovendo a sua dissolução, enquanto que os precipitados contendo magnésio são anódicos, sendo preferencialmente dissolvidos (LIAO, 1999).

Maitra e English (1981) encontraram dois potenciais de quebra para a liga AA7075 na condição T651. Entre os dois potenciais não houve incidência de pite na matriz. Entretanto após o potencial mais ativo ser excedido foi detectada corrosão intergranular. Quando o potencial mais nobre foi superado houve formação de pites na matriz, além da continuidade da corrosão intergranular. Provavelmente a corrosão intergranular é explicada pelo enriquecimento de soluto no contorno de grão (Zn e Mg).

Birbilis, Cavanaugh e Buchheit (2006) fabricaram uma partícula sintética de Al_7Cu_2Fe para caracterizar seu comportamento eletroquímico. Utilizando a técnica de microcélula, determinaram que este precipitado possui um comportamento catódico em relação a liga AA7075-T651, liga esta que possui um potencial de corrosão similar a AA7050. Verificaram que este precipitado possui grande capacidade de suportar a reação de redução do oxigênio e que esta capacidade aumenta com o aumento local do pH. Por fim, após 10 h de imersão da liga em NaCl 0,1 M observaram corrosão na periferia dos precipitados, o que é consistente com o fato da partícula suportar a reação de redução do oxigênio, havendo então dissolução da matriz.

Chemin e demais colaboradores (2014) também verificaram ataque na vizinhança dos precipitados Al_7Cu_2Fe para as ligas AA7475 e AA7081. Atribuíram isto ao comportamento catódico dos precipitados frente à matriz ativa. Ainda fizeram uma ressalva que a presença de pequenos precipitados anódicos ricos em magnésio podem contribuir para a corrosão por pites.

A presença de heterogeneidades no filme passivo possibilita o estabelecimento de ânodos e cátodos na superfície da liga, no caso do Al_7Cu_2Fe, haverá aumento do pH devido a redução de oxigênio. Sabidamente o alumínio se dissolve em solução alcalinas (pH > 9), pois seu óxido é anfótero. Portanto esta situação pode levar à formação da corrosão catódica na periferia dos precipitados (BIRBILIS, 2006).

Andreatta *et al*. (2003) realizaram caracterização eletroquímica da liga AA7075 nas condições T6 e solubilizada utilizando a técnica de microcélula capilar e medidas do potencial volta (via SKPFM). Verificaram que o par galvânico formado entre o precipitado Al_7Cu_2Fe e a matriz é mais intenso para a liga solubilizada. Isso ocorre devido à dissolução dos precipitados $MgZn_2$ durante a solubilização, pois torna a matriz mais anódica, que aumenta a diferença do potencial volta entre os precipitados e a matriz. Também concluíram que aglomerados de precipitados corroem de forma mais intensa que regiões com apenas um precipitado.

1.3.4 Corrosão das ligas AA2024 e AA7050 soldadas por FSW

Diversos estudos mostram que a região da solda possui maior suscetibilidade à corrosão localizada do que o material base quando o processo FSW foi aplicado (Bousquet, 2011). Jariyabonn *et al.* (2007) estudaram a influência dos parâmetros de soldagem na liga AA2024-T3 e demonstraram que a região da solda sempre possui característica anódica em relação ao metal base, além de observar que para baixas

rotações da ferramenta houve corrosão intergranular na região do *nugget,* já para altas rotações, o ataque ocorreu na zona afetada pelo calor.

Através de testes de imersão em solução EXCO (4,0 M NaCl + 0,5 M KNO_3 + 0,1 M HNO_3 no pH de 0,4), Ju Kang *et al.* (2010) observaram que a corrosão por pites na liga AA2024-T3 é iniciada pela dissolução dos precipitados da fase S, Al_2CuMg, seguida pela dissolução da matriz, sendo a região central da solda mais suscetível devido à maior concentração destes precipitados.

Bousquet e demais colaboradores (2011) também realizaram testes de imersão para a liga AA2024-T3 soldadas por FSW. Em uma solução de 0,98 M de NaCl e 0,09 M de H_2O_2, a região da solda apresentou sempre maior tendência à corrosão, sendo a ZAC próximo a ZTMA, região onde ocorreu o maior ataque. Ainda, mediram o potencial de corrosão em uma solução de 0,06 M de NaCl e verificaram que o NS e ZAC próxima a ZTMA possuem os menores valores de potencial de corrosão.

Estudos recentes de Paglia e Buchheit (2008) mostram que a região da solda da liga AA7050 também é susceptível à corrosão. Geralmente, a corrosão ocorre na interface entre o núcleo da solda e a zona termomecanicamente afetada. Para esta liga ocorre sensitização ao longo do contorno dos grãos próximos a interface entre a região do *nugget* e a zona termomecanicamente afetada, devido aos precipitados ricos em Cu-Zn, levando à corrosão intergranular.

1.4 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

Os primeiros estudos com esta técnica foram realizados para avaliar fluxos iônicos em sistemas biológicos nas décadas de 1950 e 1960. Isaacs, na década de 1970, foi o pioneiro na utilização da SVET para estudar a corrosão de metais (ISAACS, 1988).

As técnicas eletroquímicas convencionais utilizam eletrodos com dimensões da ordem de milímetros ou centímetros, obtendo-se valores médios correspondentes à resposta de toda a amostra (BASTOS, 2009). Particularmente, no estudo da corrosão de metais soldados, estas técnicas podem limitar a investigação, uma vez que as regiões afetadas pela soldagem podem ter dimensões reduzidas. Dentre as técnicas eletroquímicas localizadas, a utilização da SVET vem crescendo significativamente.

Esta técnica é capaz de medir variações muito pequenas na atividade eletroquímica próxima à superfície ativa, imersa em um eletrólito. Como resultado, obtêm-se mapas de potencial e densidade de corrente que permitem avaliar a severidade do processo corrosivo na superfície do material em estudo, inclusive sendo possível a detecção de densidade de corrente na ordem de 5 $\mu A.cm^{-2}$ (ROSSI, 2008).

A técnica consiste em um par de eletrodos, um como referência e outro como indicador, que medem a diferença de potencial entre dois pontos na solução, sendo assim capaz de medir gradientes iônicos associados a fenômenos corrosivos, por exemplo. Na realidade, o indicador é um microeletrodo com dimensões típicas entre 5 e 20 μm, o que aumenta consideravelmente a resolução espacial da técnica. Para reduzir o ruído associado à técnica, um dispositivo piezoeletrônico faz o microeletrodo vibrar com frequência entre 40 e 1000 Hz. Tipicamente, o eletrodo vibratório é posicionado a uma distância entre 100 e 200 μm da superfície da amostra (BASTOS, 2013).

A vibração do eletrodo torna possível a medição repetidamente de diferenças de potencial (quedas ôhmicas) que existem no eletrólito entre dois pontos sobre a superfície de um metal ativo. A Lei de Ohm torna possível obter a componente da

corrente entre dois pontos. Considerando um quadrado sobre a superfície equipotencial com área igual a 1 cm^2 pode-se dizer que j = i, logo:

$$\Delta E = R.i$$

$$i = \frac{\Delta E}{R}$$

A resistência elétrica é dada por:

$$R = \frac{d}{A\,.\,\sigma}$$

Considerando que A = 1 cm^2:

$$R = \frac{d}{\sigma}$$

$$i = \sigma \frac{\Delta E}{d}$$

Onde:

A = área

d = amplitude de vibração do eletrodo

ΔE = diferença de potencial medida entre os picos de vibração

σ = condutividade local do eletrólito

Em um metal que está sofrendo corrosão existem regiões anódicas, onde há oxidação, e regiões catódicas, onde há redução. Em cada uma destas zonas formam-se fluxos de íons que se distribuirão no eletrólito de acordo com as respectivas áreas e reações. A Figura 11 mostra as linhas equipotenciais associadas a estas regiões.

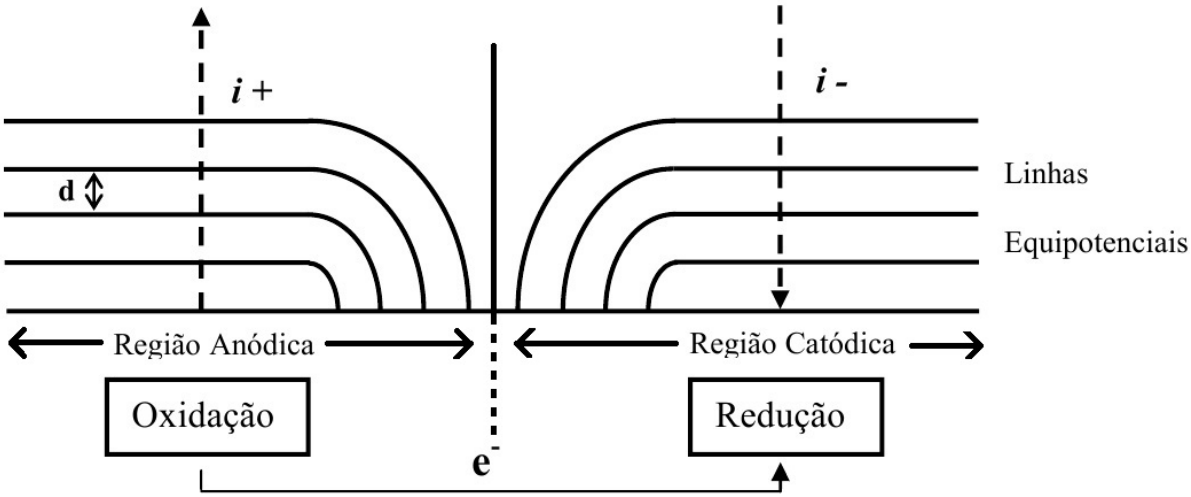


Figura 11: Esquema representando as linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um metal exposto a um eletrólito (Fonte: MANHABOSCO, 2013).

A técnica tem sido largamente utilizada para estudar diferentes tipos de corrosão em diversos materiais, como a corrosão localizada, corrosão galvânica, corrosão intergranular e corrosão sob tensão (UCHIDA, 2001; DESHPANDE 2010; AMAR, 2011; PIERETTI, 2014). Também, destaca-se a aplicação da técnica para determinar a eficiência de diferentes revestimentos protetores (SIMÕES, 2007; GUSTAVSSON, 2009; YAN, 2010; BASTOS, 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do corpo de prova

No presente trabalho foi utilizada uma junta sobreposta das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA7050-T76511 soldadas por FSW (Figura 12). O corpo de prova é composto de um perfil extrudado da liga AA7050-T76511 soldado em uma chapa da liga AA2024-T3, ambos possuem espessura de 1,3 mm e foram previamente anodizados. A amostra foi fornecida pela Empresa Brasileira de Aeronáutica (EMBRAER), sendo a soldagem realizada com velocidade de avanço da ferramenta de 960 $mm.min^{-1}$ e a rotação da ferramenta de 1700 RPM. A Figura 13 mostra um esquema da configuração do processo de soldagem FSW empregado.

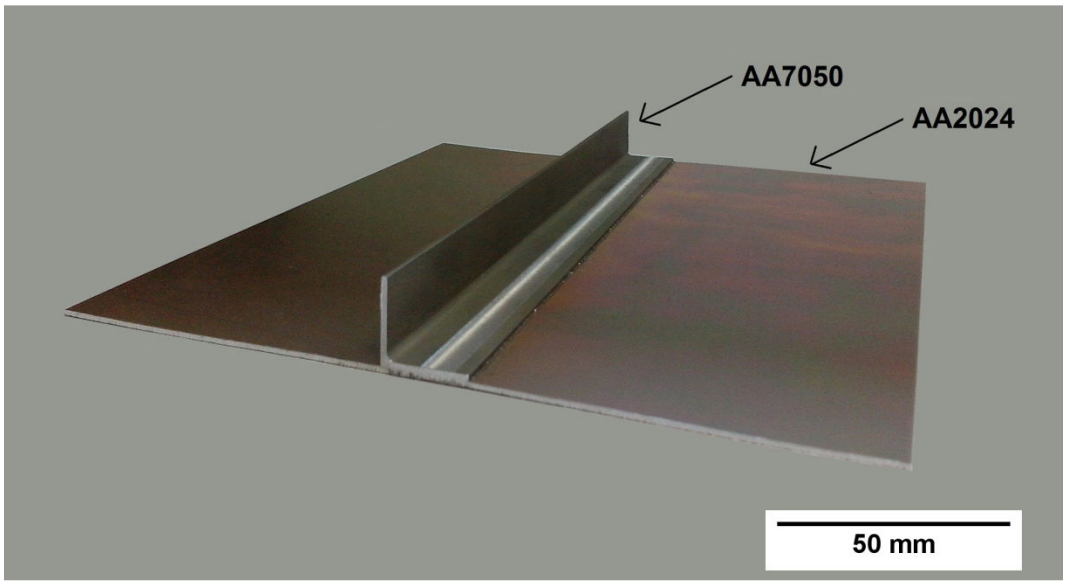


Figura 12: Amostra como recebida da EMBRAER.

As composições químicas das ligas de alumínio foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Ótica (EEO), são apresentadas na Tabela 6 e estão de acordo com a norma estabelecida pela AA.

Tabela 6: Composição química das ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 (% peso).

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
AA2024-T3	< 0,80	0,12	4,56	0,58	1,44	0,11	Bal.
AA7050-T76511	< 0,80	0,08	2,22	0,01	1,96	>5,16	Bal.

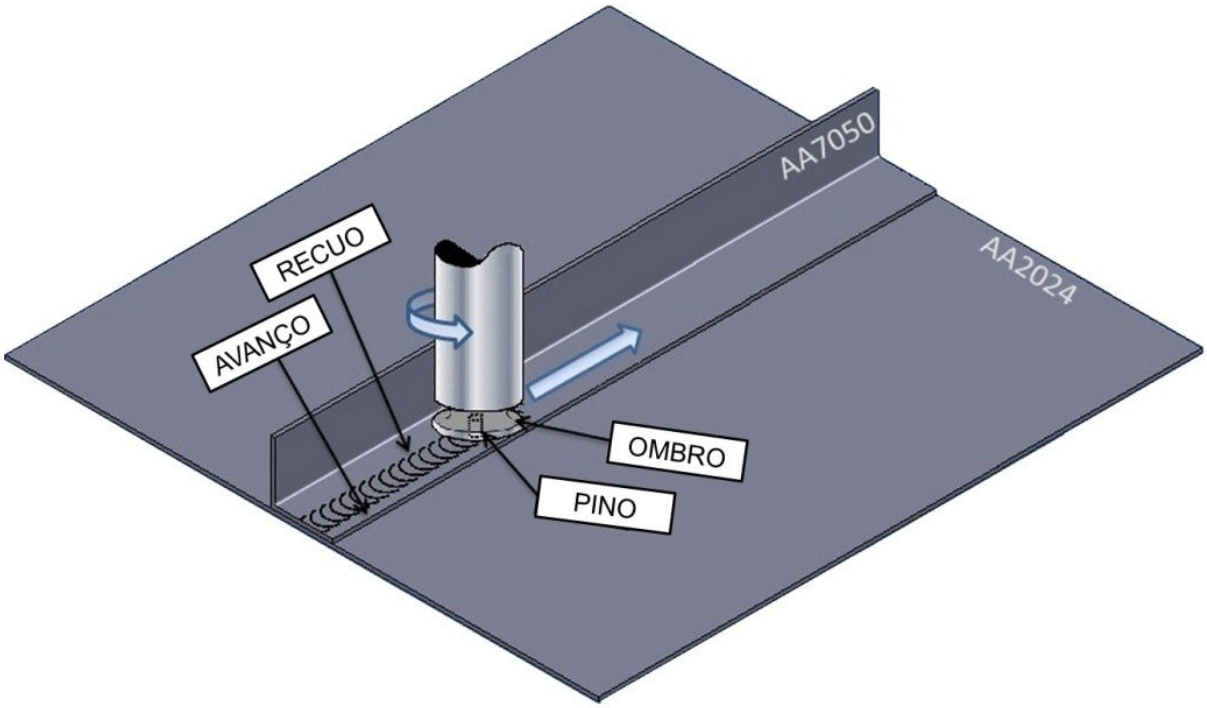


Figura 13: Esquema ilustrativo da configuração de soldagem.

Para a caracterização e realização dos experimentos, as amostras foram cortadas com a utilização de serra de ourives, reduzindo assim a geração de tensões mecânicas e térmicas. As amostras foram lixadas com lixas de SiC (Allied), granulometria 800, 1200, 2400 e 4000, em uma solução aquosa contendo sabão neutro para reduzir a adesão do material já removido. Posteriormente, realizou-se o polimento com pasta de diamante 1 μm (JP-1 – Roder) com pano de polimento AMA (Arotec), seguido de suspensão sílica coloidal (OPS – Suspension – Struers) em pano MD-Chem (Struers). Ambas as etapas de lixamento e polimento foram realizadas em uma politriz DP-10 (Panambra – Struers). Após as etapas descritas, as amostra foram limpas com água destilada e álcool isopropílico P.A. (Neon), secas com ar frio e armazenadas em dessecador sob vácuo. Cabe ressaltar que, as amostras utilizadas com a intenção de avaliar a influência da soldagem no comportamento eletroquímico da camada anodizada não sofreram nenhuma preparação superficial além do corte.

Tradicionalmente, as ligas AA2024 e AA7050 são utilizadas, respectivamente, em aeronaves para confecção de revestimento e reforçadores de fuselagem (longarinas), porém devido à dificuldade de soldagem com processos convencionais, rebites são utilizados para realizar a união entre o revestimento e o reforçador (DUBOURG, 2012; LERTORA, 2013). A Figura 14 mostra em detalhe a estrutura do *Boeing* 747 com o objetivo de contextualizar a amostra utilizada no presente trabalho. Particularmente neste componente do avião, é interessante estudar a substituição de rebites pela soldagem FSW, pois, devido ao grande número de rebites aplicados nestas estruturas, a utilização do processo FSW reduziria, por exemplo, o peso final da aeronave além de reduzir o tempo de fabricação da mesma.

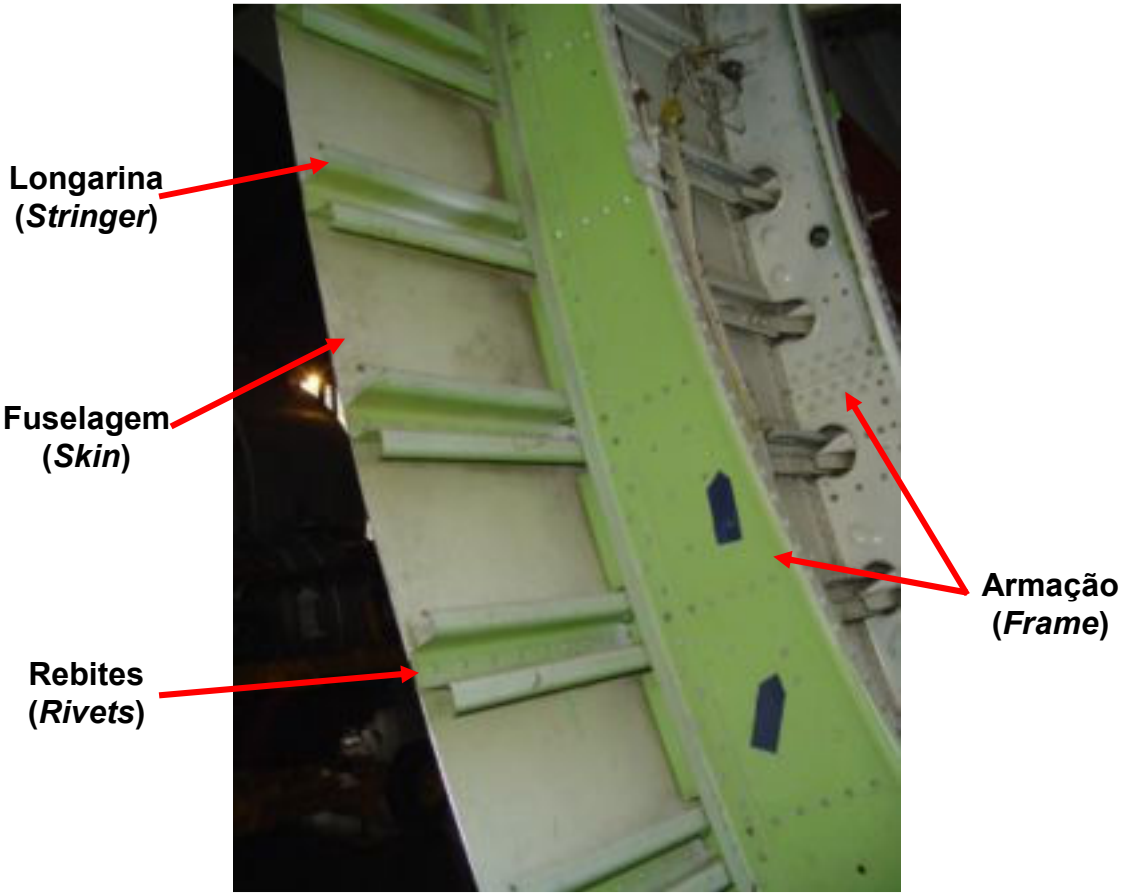


Figura 14: Detalhe da estrutura do *Boeing* 747 (Fonte: AVIATION EARTH).

2.2 Fluxograma experimental

O presente trabalho foi executado conforme o fluxograma apresentado na Figura 15.

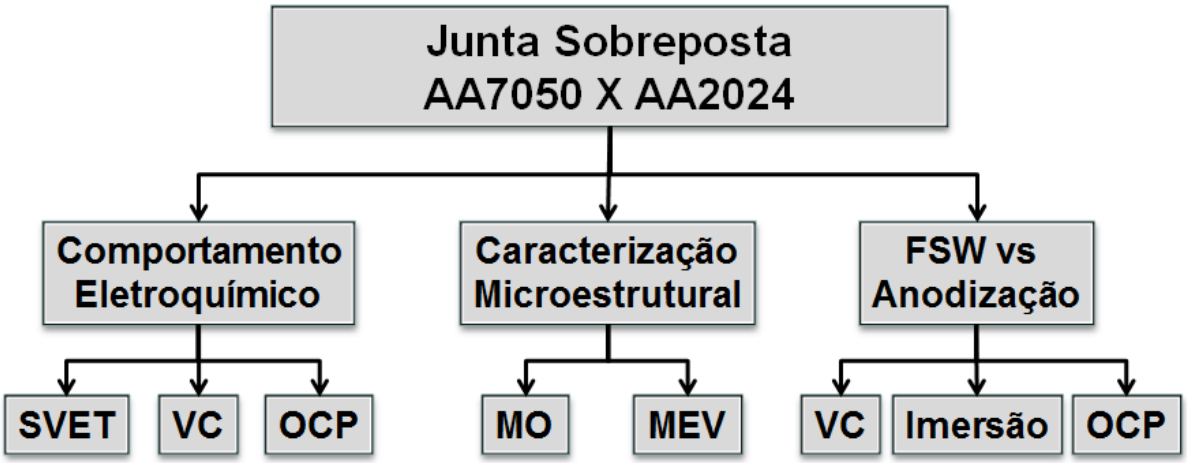


Figura 15: Fluxograma experimental.

2.3 Microscopia ótica (MO)

Para 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 a microestrutura das ligas de alumínio e do corte transversal da junta sobreposta, as amostras foram imersas durante 20 s em reagente Keller (2,5 ml HNO_3, 1,5 ml HCl, 1,0 ml HF e 95 ml de água destilada) e após limpas em água morna.

2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi realizada no centro de microscopia eletrônica (CME – UFRGS), utilizando microscópio JEOL JSM-5800, equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A tensão de trabalho utilizada foi de 15 keV, a altura de trabalho variou entre de 6 a 10 mm e todas as imagens foram obtidas com a utilização de elétrons retro-espalhados (BSE)

2.5 Técnicas eletroquímicas

Varreduras de voltametria cíclica (VC) e medidas do potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo solução de NaCl 0,1 M, aerada e na temperatura ambiente. Como eletrodo de referência foi utilizado um fio de prata previamente anodizado em solução de NaCl 0,1 M com uma densidade de corrente de 0,1 $mA.cm^{-2}$ por alguns segundos para que houvesse a formação de AgCl. Este eletrodo foi periodicamente comparado contra um eletrodo comercial (Hg/Hg_2Cl_2, KCl 3,5 M) e sempre guardado em local escuro para evitar a redução do 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 -1100 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 3 $mA.cm^{-2}$. As medidas foram realizadas com taxas de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ e 10 $mV.s^{-1}$.

Para determinar os potenciais de pite e repassivação foi estabelecido um procedimento padrão. O mesmo consistiu em marcar sobre o voltamograma os pontos de densidade de corrente de 0,5 e 1 $mA.cm^{-2}$ e posteriormente foi traçada uma reta para determinação do potencial de pite e outra para o potencial de repassivação. Na intersecção entre cada reta e o voltamograma onde a densidade de corrente era nula se deram os referidos potenciais.

Para facilitar a interpretação dos resultados, todos os valores de potencial (E) descritos na presente dissertação foram convertidos para o eletrodo padrão de

hidrogênio (SHE), sendo que o potencial do eletrodo $E_{(Ag/AgCl,\ 0,1\ M\ Cl^-)}$ é de 281 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Para delimitar a área dos ensaios eletroquímicos foi utilizada cola epóxi (Brascola), sendo que a área exposta nos ensaio variou de 0,2 - 0,6 cm^2. Para ambas as técnicas foi utilizando um Potenciostato/Galvanostato Autolab Modelo PGSTAT-100 controlado pelo software Nova 1.10.3.

2.6 Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

Para determinar o comportamento corrosivo, mapas da densidade de corrente foram adquiridos utilizando o equipamento da *Applicable Electronics Inc.* controlado pelo software ASET (*Sciencewares Inc.*).

O microeletrodo vibratório consistiu em um fio de Pt-Ir revestido por um polímero (parylene) exceto na sua extremidade, onde se depositou negro de platina para aumentar a capacitância do microeletrodo. O diâmetro do eletrodo era de aproximadamente 10 µm e a amplitude de vibração foi de 10 µm, tanto normal como paralela à superfície. A distância entre o microeletrodo e a superfície da amostra foi de 50 µm para todas as análises.

Os equipamentos associados à técnica são apresentados na Figura 16. A Figura 17 mostra em detalhe a configuração da célula usada para realização dos experimentos.

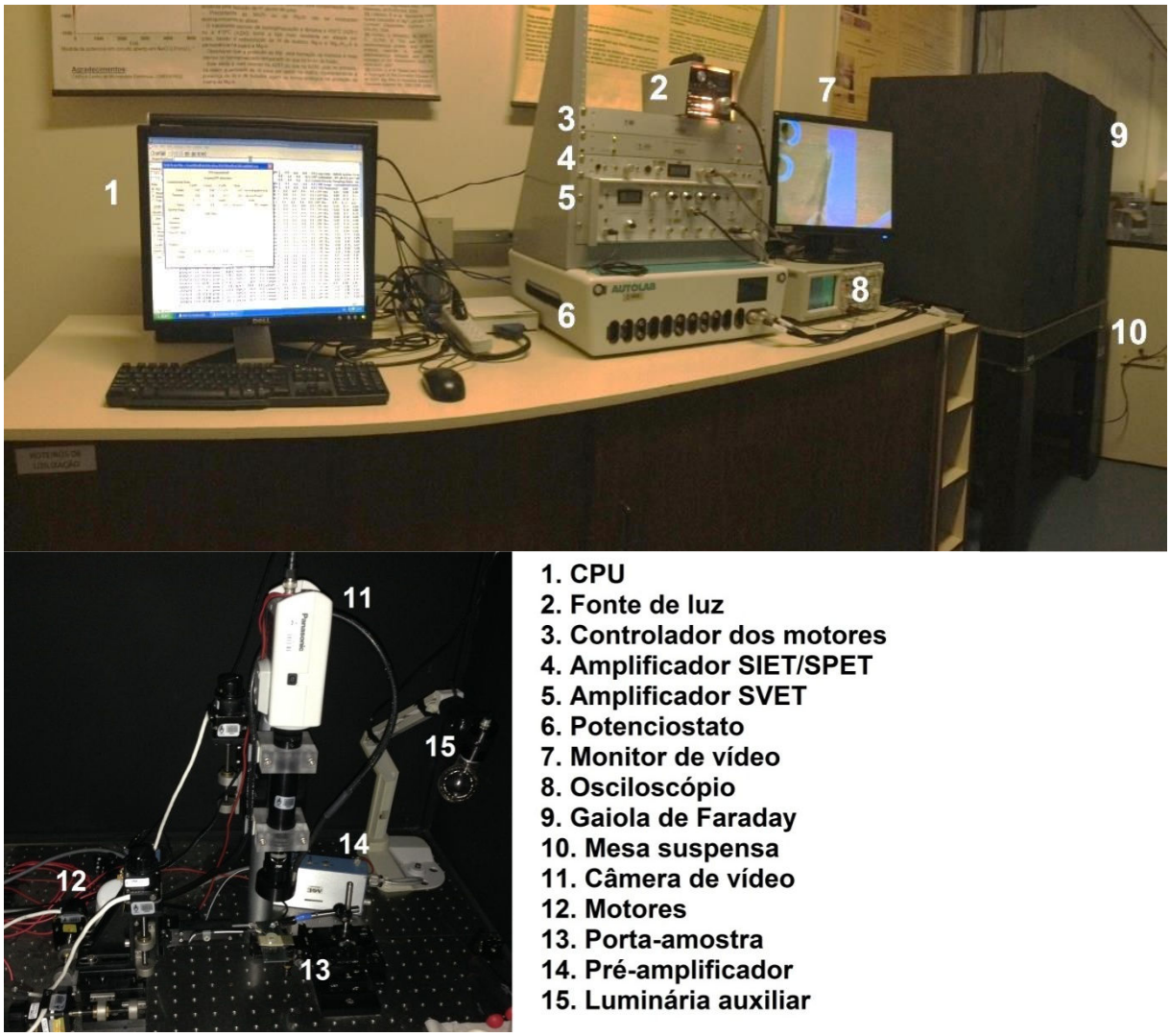


Figura 16: Fotos da SVET e seus dispositivos no laboratório Eletrocorr.

As janelas de varredura foram delimitadas com uma fita adesiva de 65 µm de espessura (3M). A área exposta é ligeiramente maior que a área de varredura para evitar a colisão entre eletrodo vibratório e a fita adesiva, visto que o mesmo está posicionado a 50 µm da superfície, conforme Figura 18. Os experimentos foram realizados em solução de NaCl 0,1 M, aerada e na temperatura ambiente.

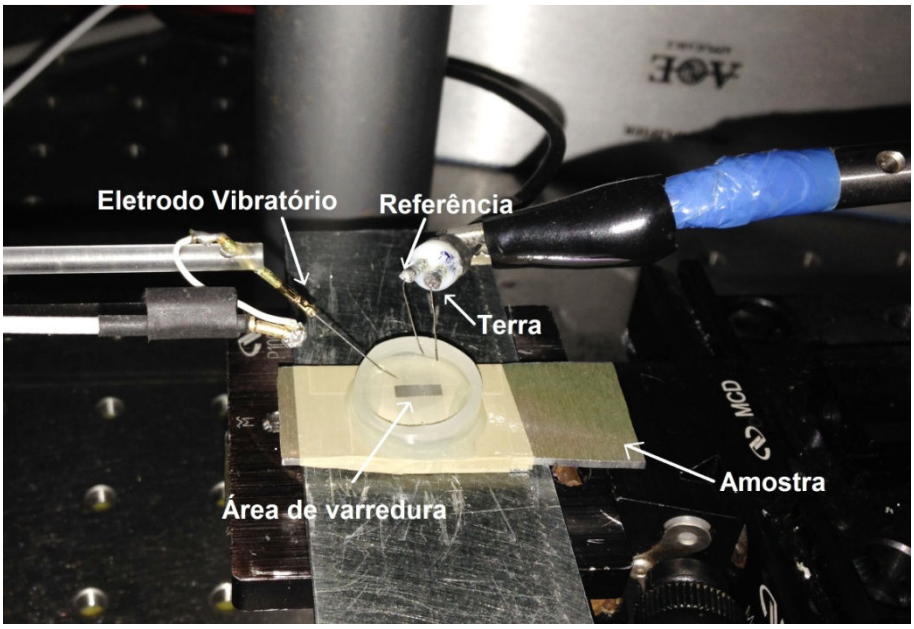


Figura 17: Detalhe da configuração da célula para aquisição dos mapas de corrente na SVET.

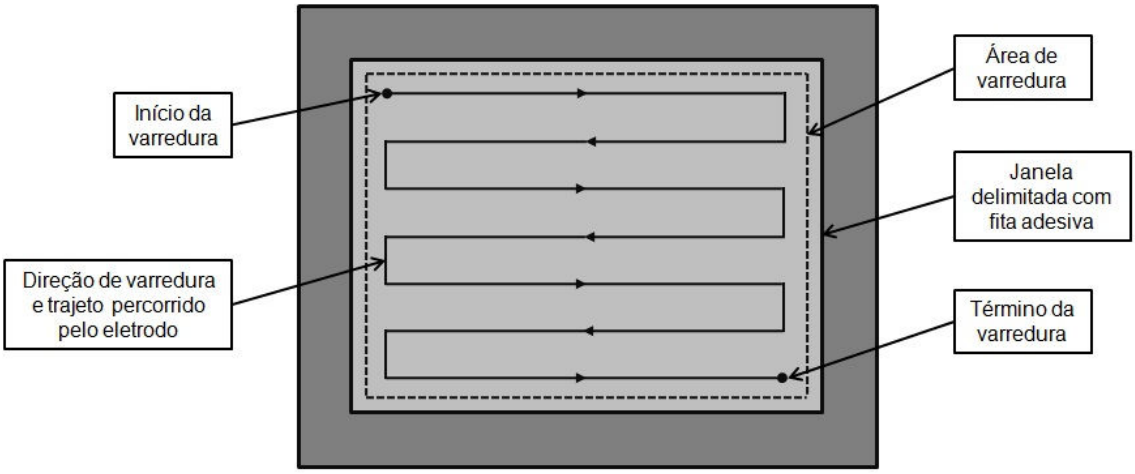


Figura 18: Esquema ilustrativo da janela e sentido de varredura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização microestrutural

3.1.1 Microscopia ótica

A Figura 19 apresenta a metalografia das ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 sem a realização de ataque metalográfico. Na liga AA2024, é possível observar com clareza os precipitados e parcialmente o contorno de grão. Na liga AA7050, os precipitados estão alinhados conforme o sentido de extrusão do perfil e ainda percebe-se a presença de vazios.

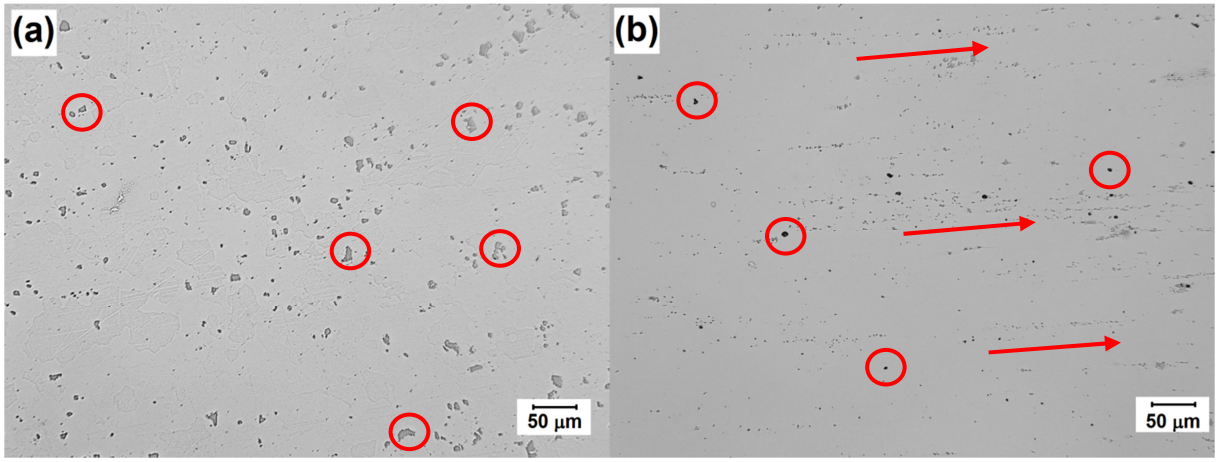


Figura 19: Micrografia sem ataque metalográfico: (a) AA2024-T3 e (b) AA7050-T76511.

A Figura 20 mostra planos ortogonais das ligas AA2024 e AA7050 após ataque metalográfico com reagente *Keller*. A liga AA2024 possui nas direções transversal e superficial grãos quase equiaxiais com um tamanho entre 30 – 50 µm, já na direção longitudinal os grãos estão deformados devido ao processo de laminação (Figura 20). A liga AA7050 apresenta grãos alongados e precipitados alinhados com a direção do processo de extrusão nas direções longitudinal e transversal, já na direção superficial houve crescimento dos grãos devido à recristalização ocorrida durante o processo de conformação (Figura 20). Em ambas, os precipitados formados durante a etapa de envelhecimento não são aparentes,

pois possuem tamanhos sub-microscópicos, não sendo visíveis por microscopia ótica.

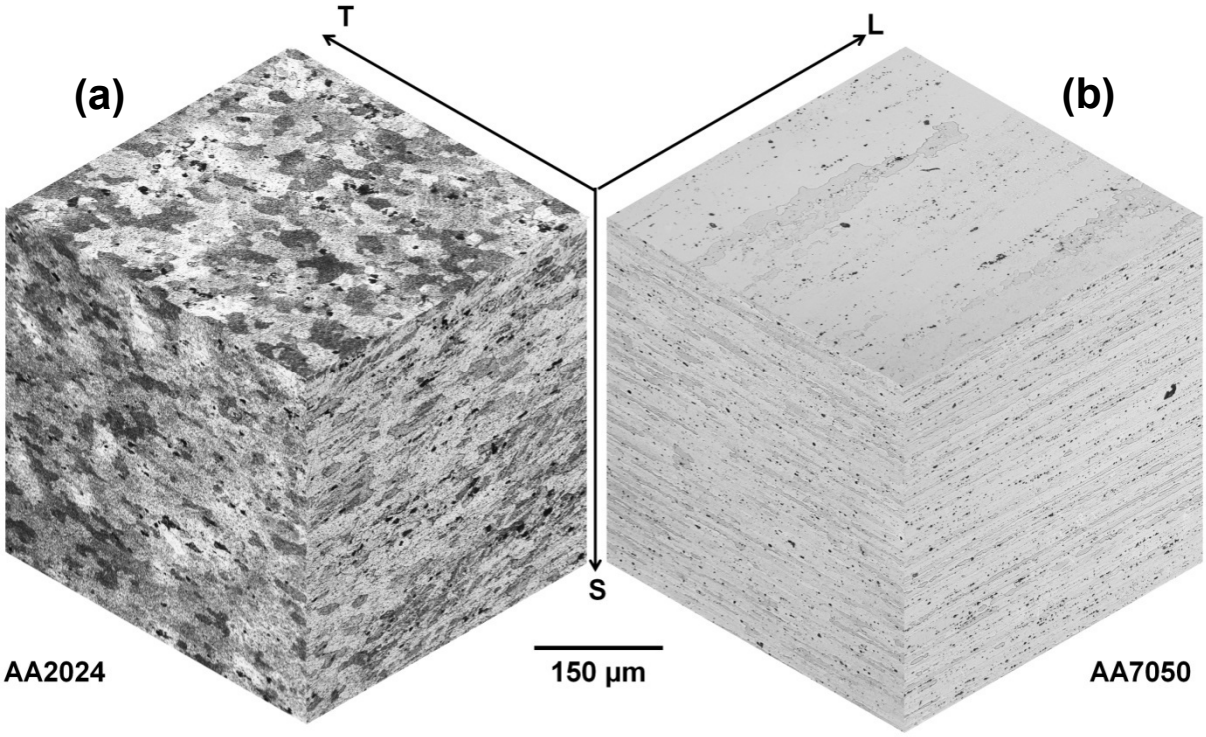


Figura 20: Micrografia em 3D das ligas realizadas após ataque metalográfico em reagente *Keller*: (a) AA2024-T3 e (b) AA7050-T76511. S, L e T são referentes as direções superficial, longitudinal e transversal, respectivamente.

Na Figura 21 é possível observar a microestrutura típica de uma junta sobreposta das ligas de alumínio soldadas por fricção linear com mistura após ataque com reagente Keller. Destaca-se na superfície da liga AA7050 grãos grosseiros devido à recristalização e crescimento resultante da extrusão do perfil, conforme comentado acima. Na superfície em contato com a liga AA2024 a profundidade desta zona recristalizada é de aproximadamente 600 µm, enquanto na face oposta é aproximadamente 180 µm. Ainda é possível observar a presença de dois defeitos típicos para juntas sobrepostas soldadas por FSW. No lado de avanço da ferramenta o defeito *hooking* e no lado de recuo o defeito *kissing-bond* (Figura 21b). Ambos reduzem a vida útil do componente quando submetido a esforços cíclicos (FERSINI, 2007). A Figura 21c mostra em detalhe o NS, onde é possível

observar a divisão no NS entre o material oriundo da liga AA7050 (7050-NS) e da liga AA2024 (2024-NS).

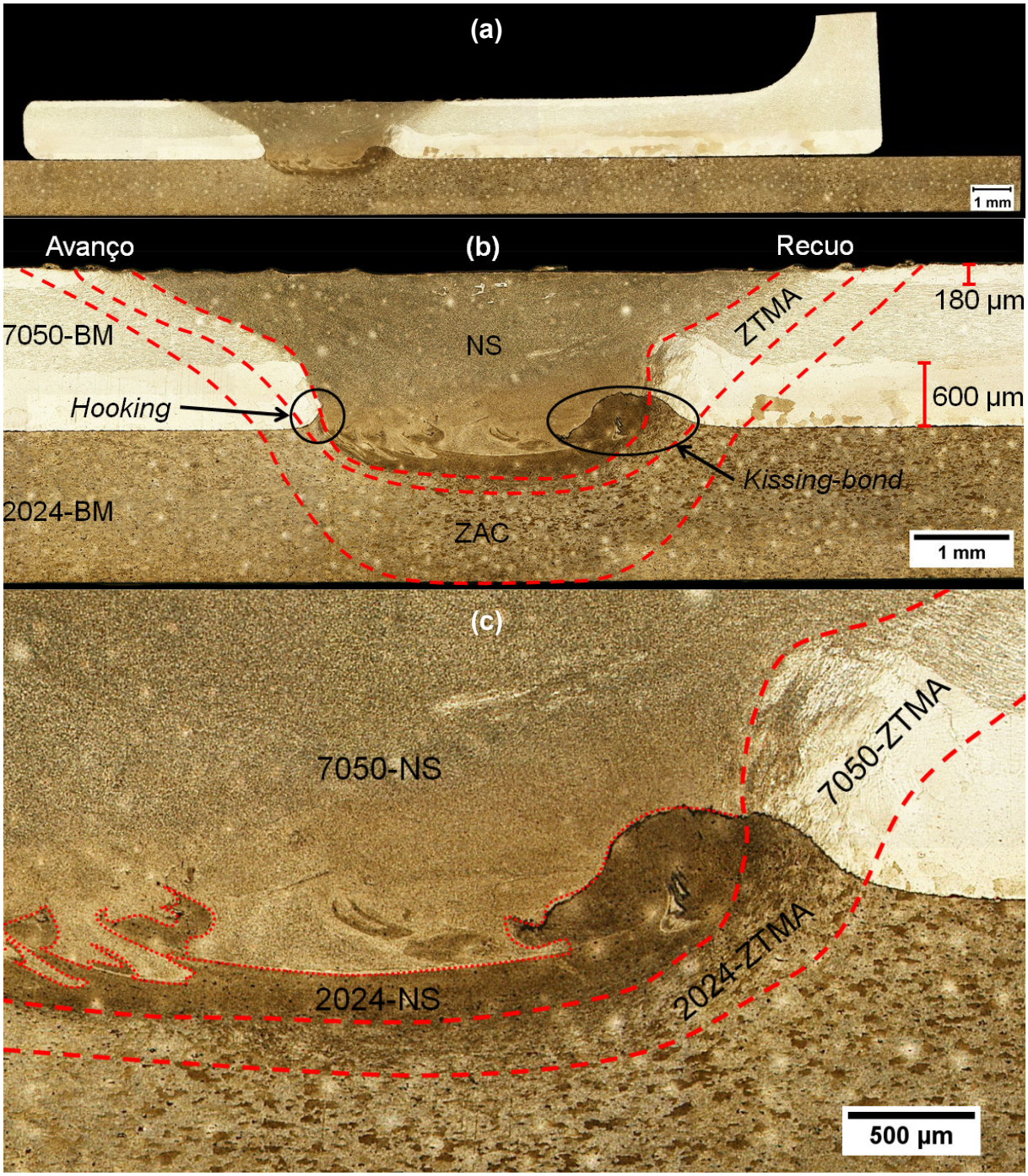


Figura 21: Micrografia da junta sobreposta em corte transversal realizada após ataque metalográfico em reagente *Keller*: (a) visão geral, (b) zonas resultantes da soldagem FSW e (c) detalhe do NS e da ZTMA.

3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizando o MEV associado ao EDS, foi possível realizar a identificação dos precipitados. A morfologia dos precipitados também foi utilizada como critério de

identificação dos mesmos. Para a liga AA2024 dois precipitados com composições aproximadas de $Al_{2,6-2,8}Cu_{1,5-1,8}Mg$ e $Al_{12,6-12,9}Cu_{2,8-4,0}Fe_{1,1-1,4}Mn$ foram localizados (Figura 22). O primeiro, refere-se a fase S (Al_2CuMg), possui forma regular e tamanho entre 5 - 10 µm. Os precipitados AlCuFeMn possuem composição complexa, são irregulares e com maior dimensão entre 10 - 20 µm. Ambos os precipitados são formados durante o processo de solidificação, ou seja, não são os principais precipitados responsáveis pelo aumento na resistência mecânica da liga (BUCHHEIT, 2001).

Para a liga AA2024 também se observa a presença de vazios associados aos precipitados. Estes vazios possuem um tamanho médio entre 2 - 5 µm sendo nítida a interface entre os vazios e os precipitados. Provavelmente são pedaços dos precipitados que foram arrancados durante a preparação das amostras.

Na liga AA7050 somente o precipitado com composição aproximada de $Al_{6,4-6,9}Cu_{1,9-2,2}Fe$ foi identificado (Figura 23). O precipitado Al_7Cu_2Fe possui dimensões de aproximadamente 5 µm. Este também se forma durante a solidificação e não se dissolve notavelmente durante os tratamentos termomecânicos, porém o processo de extrusão tende a quebrar e alinhar este precipitado (BIRBILIS, 2006). Novamente foi observado o alinhamento dos precipitados e uma distribuição significativa de poros com tamanho de até 5 µm.

No núcleo da solda (NS) há um incremento na densidade de precipitados, entretanto os precipitados possuem menor dimensão (1 - 2 µm) que no material base (Figura 24). Isto se deve a ação da ferramenta que fragmenta os precipitados durante a soldagem (BOUSQUET, 2011). Devido ao processo de recristalização dinâmica que ocorre durante a soldagem, os grãos no NS sofreram intensa redução. Nitidamente se observa a região onde houve a mistura entre as ligas AA7050 e

AA2024. A liga AA7050, por ser mais densa, apresenta uma coloração mais clara haja vista que as imagens foram adquiridas em BSE que contrasta diferenças de massas.

Também há uma maior concentração de pontos escuros na parte do núcleo da solda formada pela liga AA7050. Estes pontos podem ser os vazios originalmente existentes na liga AA7050 ou ainda pode ter ocorrido a incorporação do óxido e do selante presentes em ambas as ligas antes da soldagem.

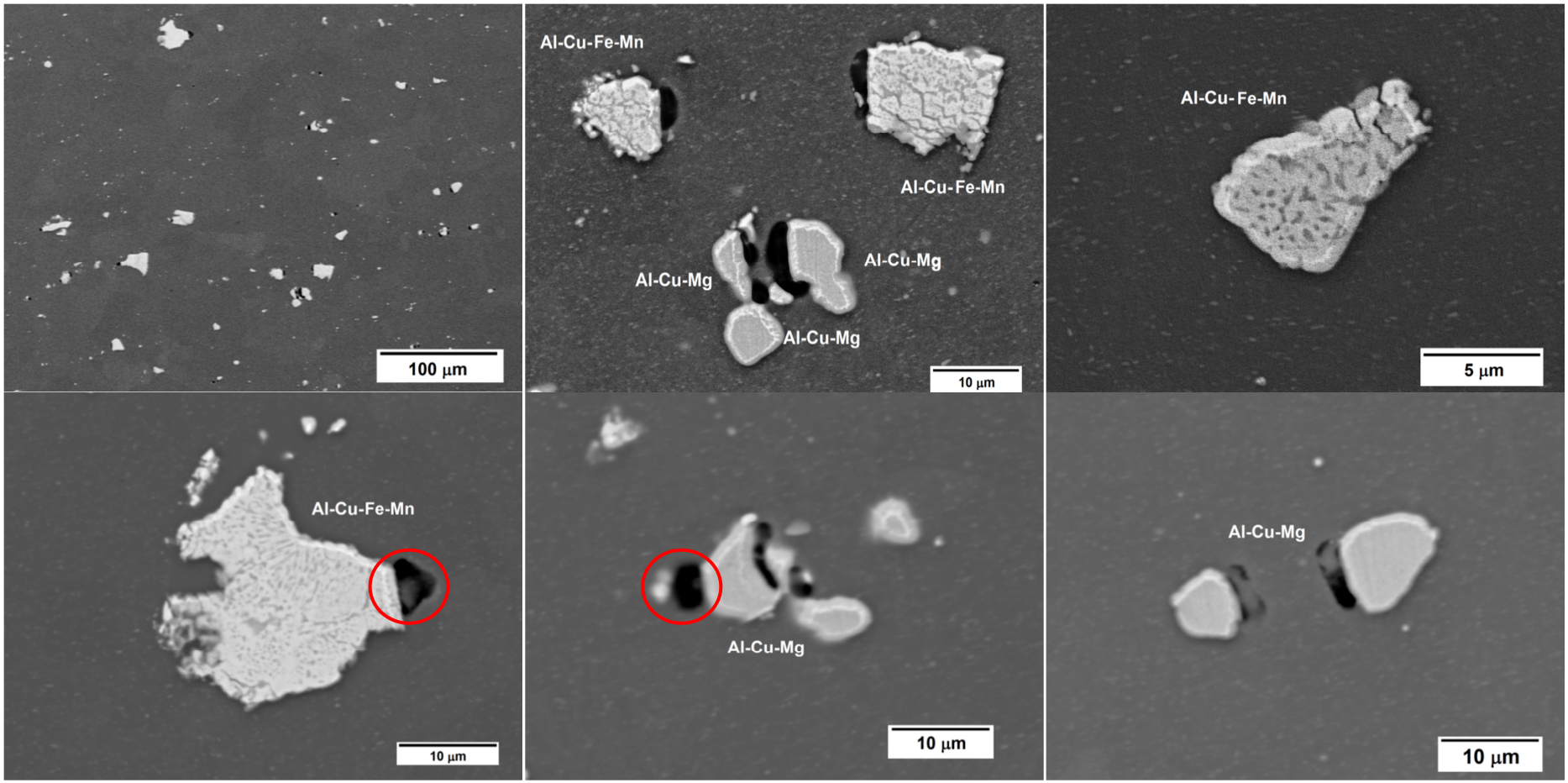


Figura 22: Caracterização por MEV-BSE e EDS da liga AA2024-T3.

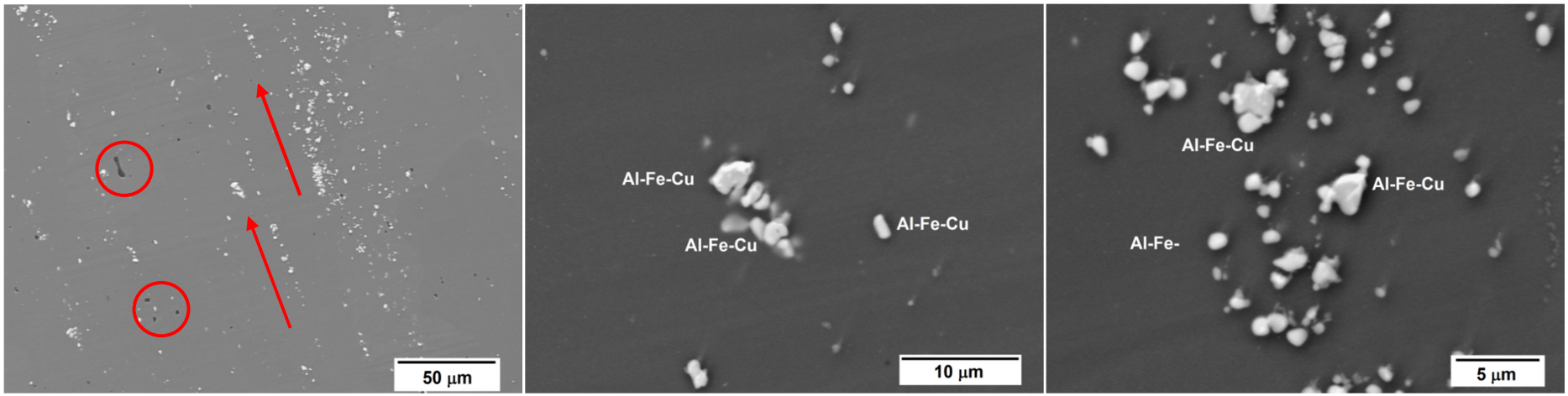


Figura 23: Caracterização por MEV-BSE e EDS da liga AA7050-T76511.

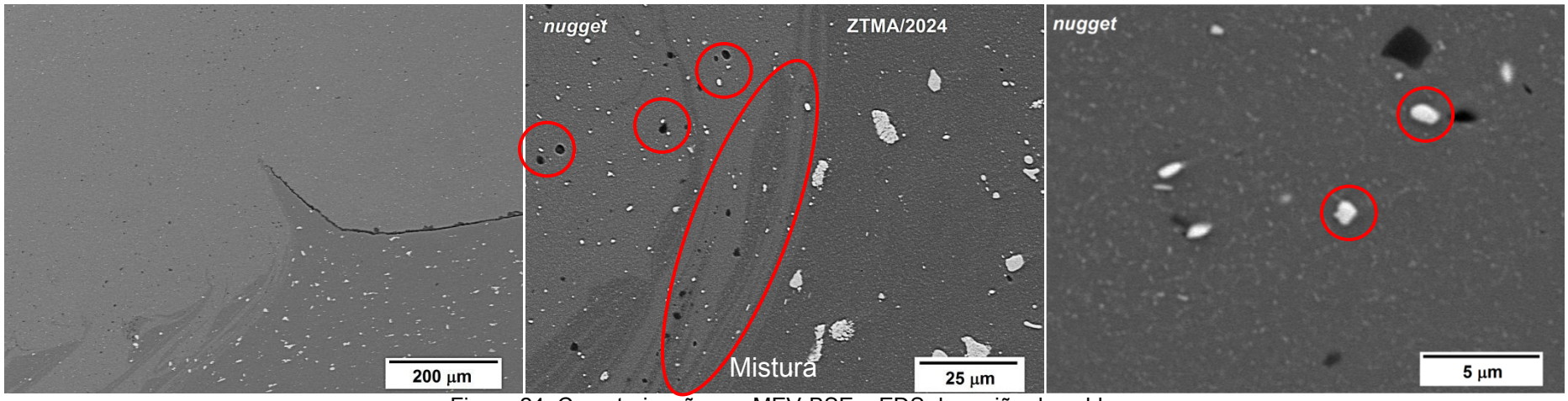


Figura 24: Caracterização por MEV-BSE e EDS da região da solda.

3.2 Voltametria cíclica

Utilizando curvas de voltametria cíclica, foi possível estabelecer os potenciais de pite e de repassivação das ligas AA2024 e AA7050 e da região da solda em corte transversal (Figura 25 e Figura 26). Em todas as situações houve aumento brusco da corrente, indicando claramente os respectivos potenciais de pite.

Para a voltametria realizada com velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ (Figura 25), a liga AA2024 apresentou os maiores potenciais de pite e repassivação, respectivamente -265 mV e -350 mV, portanto a mais nobre. A liga AA7050 e o corte transversal da solda apresentaram um potencial de pite muito semelhante de aproximadamente -400 mV, entretanto o potencial de repassivação da solda é ainda mais negativo, logo se verificou uma maior histerese no voltamograma da solda em relação à liga AA7050. Ainda foi observada a presença de um “pé” no retorno dos voltamogramas da liga AA2024 e da solda que se estendem até aproximadamente -630 mV. Segundo Zhang e Frankel (2003), a presença do pé está relacionada à lenta repassivação da corrosão intercristalina.

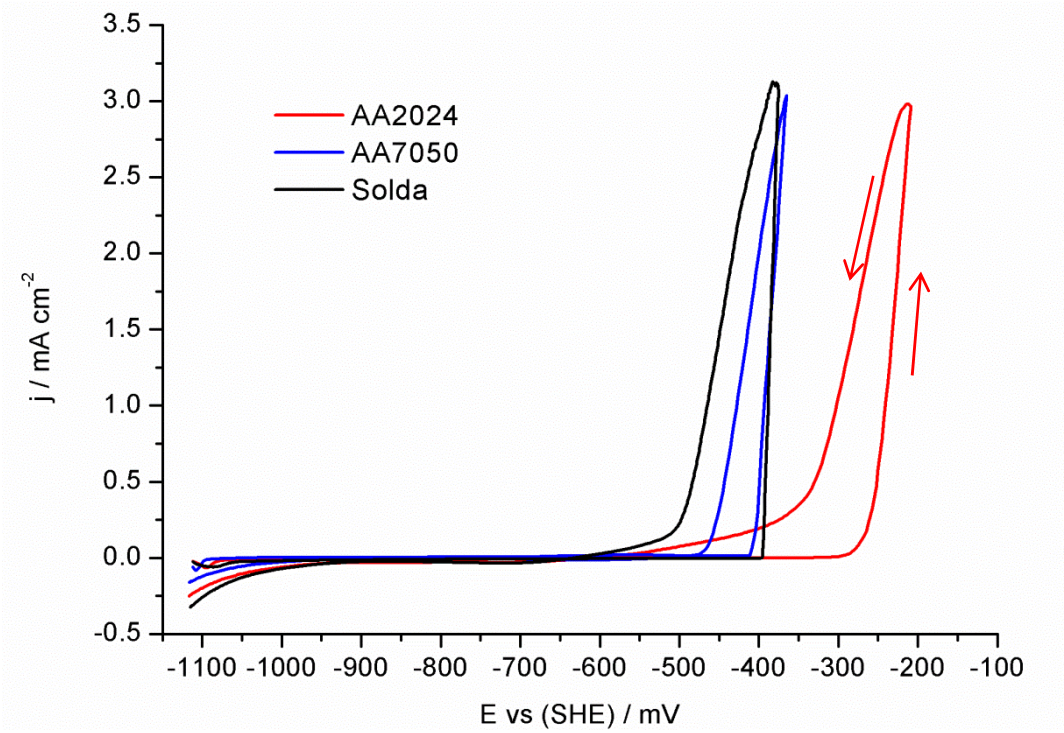


Figura 25: Curvas de voltametria cíclica em NaCl 0,1 M realizadas com velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$: (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) corte transversal da solda.

Nos voltamogramas realizados com uma velocidade maior de varredura (Figura 26), verificou-se que o comportamento obtido com a menor velocidade de varredura se manteve, isto é, a liga AA2024 novamente apresentou os maiores potenciais de pite e repassivação, os potenciais de pite da liga AA7050 e da solda permaneceram similares e a histerese no voltamograma da solda maior foi maior que na liga AA7050. Já o pé presente no retorno do voltamograma da liga AA2024 ficou mais evidente, inclusive com a presença de um pico reverso onde a corrente aumentou mesmo com a diminuição do potencial, indicando a presença de fenômeno depende do tempo e não somente do potencial aplicado.

Nitidamente os voltamogramas indicaram a presença de dois fenômenos corrosivos com potenciais de repassivação distintos. O primeiro, que pode ser o pite, nucleia para a liga AA2024 em -250 mV e repassiva em -385 mV para a varredura a 10 $mV.s^{-1}$. O segundo, que pode ser a corrosão intercristalina, tem uma nucleação num potencial próximo ao potencial de pite, mas a corrente associada cresce mais lentamente e leva mais tempo para sofrer a influência do potencial quando no retorno do voltamograma, repassivando em -665 mV.

Estes dois fatos, corrente de baixo valor e maior tempo de repassivação, são compatíveis com uma menor superfície ativa e mais profunda, exatamente como ocorre na corrosão intercristalina. A partir desta constatação foi estabelecido um segundo potencial de repassivação associado a corrosão intercristalina. Este potencial não foi determinado para a liga AA7050, pois a mesma apresentou um pé insignificante nos voltamogramas. O potencial de repassivação da corrosão intercristalina foi estabelecido no momento em que o retorno da voltametria interceptou a varredura de ida.

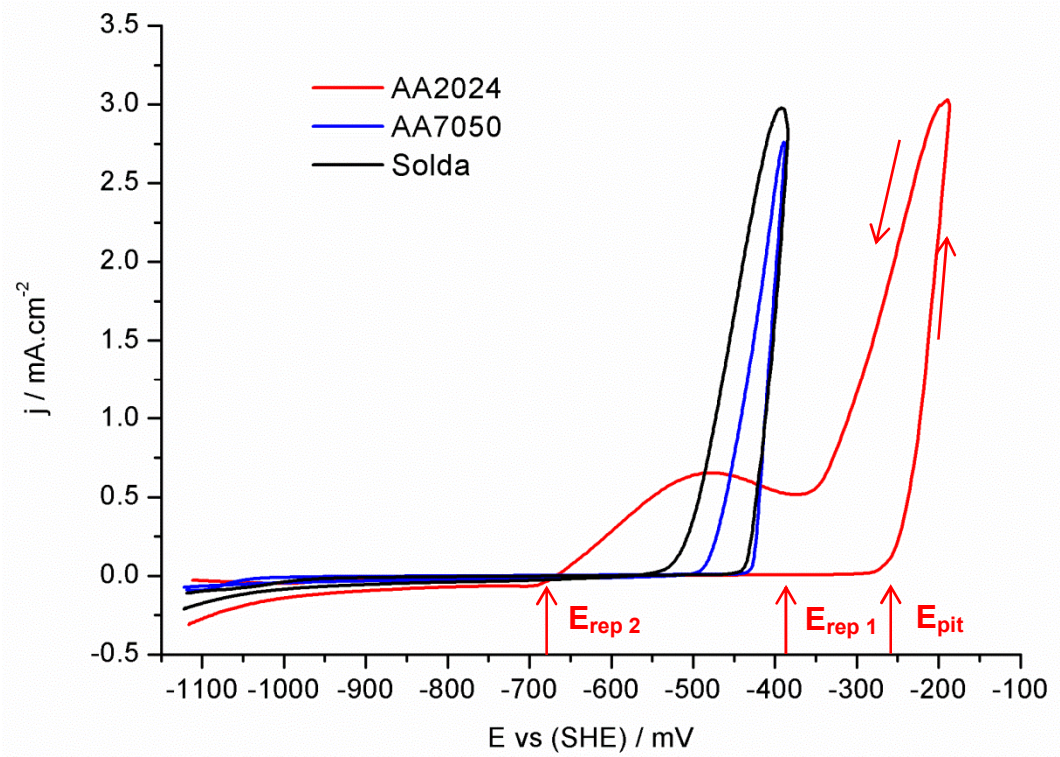


Figura 26: Curvas de voltametria cíclica em NaCl 0,1 M realizadas com velocidade de varredura de 10 $mV.s^{-1}$: (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) corte transversal da solda.

Na Tabela 7 são apresentados os potenciais de pite e repassivação para as varreduras de 1 $mV.s^{-1}$ e 10 $mV.s^{-1}$ considerando a dispersão dos resultados. Avaliando o potencial de repassivação ($E_{rep\ 1}$) da liga AA7050 e da solda, pode-se concluir que a soldagem FSW modificou o potencial de repassivação do pite da liga mais ativa (AA7050), provavelmente devido a modificação na morfologia dos pites, já que a composição química não foi alterada.

Tabela 7: Potencial de pite e de repassivação para as ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 e da junta soldada em corte transversal.

∂E/∂t	Material	E_{pite} / mV	$E_{rep\ 1}$ / mV	$E_{rep\ 2}$ / mV
1 $mv.s^{-1}$	AA2024	-257,5 ±7,5	-355 ±5	-592,5 ±7,5
	AA7050	-410 ±10	-462,5 ±2,5	ND
	Solda	-417,5 ±17,5	-502,5 ±12,5	-645 ±5
10 $mv.s^{-1}$	AA2024	-225 ±25	-370 ±15	-677,5 ±12,5
	AA7050	-422,5 ±2,5	-475 ±5	ND
	Solda	-440 ±40	-507,5 ±7,5	-575 ±5

ND: não determinado

A liga AA2024, por possuir um maior teor de cobre em sua composição, teoricamente tem maior facilidade de atuar como cátodo em relação a liga AA7050.

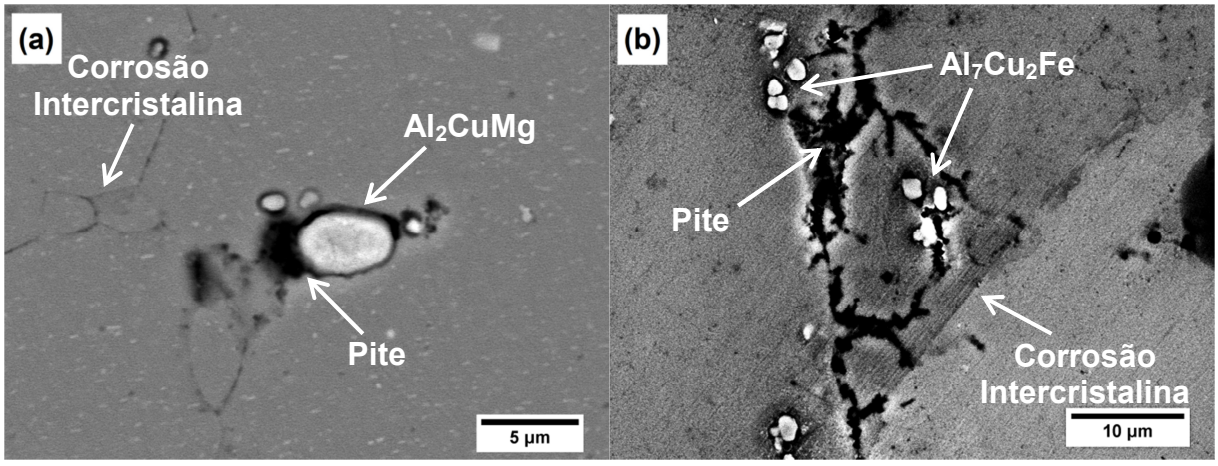
Isso se confirmou através da verificação da densidade da corrente catódica (i_c) no final da varredura (E = -1100 mV). Os valores de i_c determinados para as voltametrias cíclicas realizadas com taxa de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ e 10 $mV.s^{-1}$ são apresentados na Tabela 8.

Após o ensaio com taxa de varredura de 1 $mV.s^{-1}$, as amostras foram caracterizadas com auxílio do MEV em topo e corte transversal. Observou-se a presença de corrosão por pites e corrosão intercristalina na vista de topo em ambas as ligas e na solda, o que valida a presença de dois fenômenos corrosivos identificados nas voltametrias cíclicas (Figura 27).

Tabela 8: Densidade de corrente catódica medida no final da varredura (E = -1100 mV).

∂E/∂t	Material	i_c / $mA.cm^{-2}$
1 $mv.s^{-1}$	AA2024	-0,20 ±0,06
	AA7050	-0,13 ±0,03
	Cross Section	--0,20 ±0,12
10 $mv.s^{-1}$	AA2024	0,22 ±0,08
	AA7050	-0,08 ±0,01
	Cross Section	-0,21 ±0,01

Na liga AA2024 (Figura 27a), o precipitado Al_2CuMg é anódico em relação à matriz metálica. Entretanto, este precipitado sofre corrosão seletiva do Al e do Mg e, consequente, enriquecimento em Cu, o que torna o precipitado catódico em relação à matriz. Após a dissolução do Al e do Mg, haverá corrosão da matriz metálica na periferia dos precipitados (BUCHHEIT, 1997).



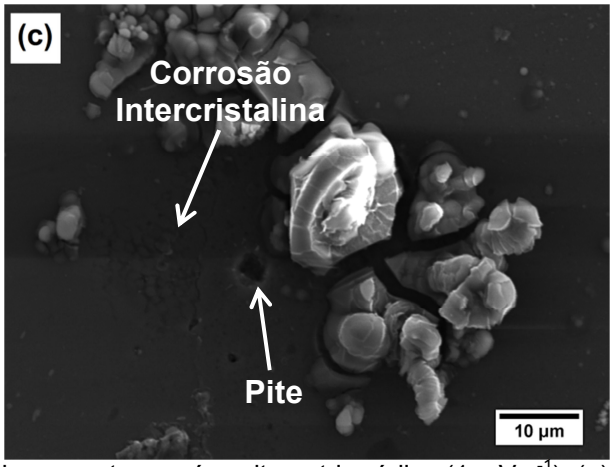
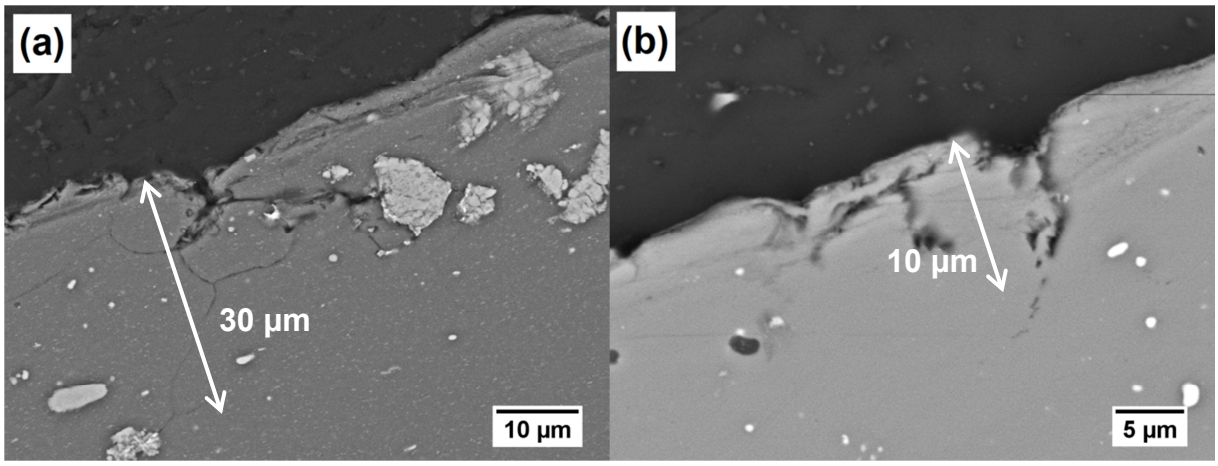


Figura 27: MEV de topo das amostras após voltametria cíclica (1 mV.s^{-1}): (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) 7050-NS.

O precipitado Al_7Cu_2Fe presente na liga AA7050 é catódico em relação à matriz metálica (Figura 27b), portanto corrosão na vizinhança dos precipitados é esperada (CHEMIN, 2014). Na solda, espera-se comportamento semelhante já que os precipitados sofreram apenas redução no tamanho.

Para quantificar a penetração da corrosão intercristalina, as amostras foram analisadas em corte transversal (Figura 28). A liga AA2024 apresentou a maior profundidade da corrosão intercristalina, aproximadamente 30 µm e a liga AA7050 apresentou pequeno desenvolvimento interno desta corrosão de aproximadamente 10 µm. Já para a secção transversal da solda, foi possível identificar corrosão intercristalina no núcleo da solda da liga AA7050 (7050-NS) de aproximadamente 15 µm.



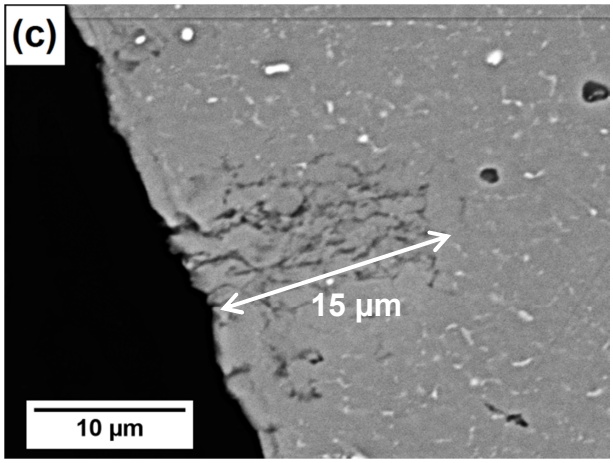


Figura 28: MEV-BSE em corte transversal das amostras após voltametria cíclica (1 mV.s^{-1}): (a) AA2024-T3, (b) AA7050-T76511 e (c) 7050-NS.

3.3 Potencial de circuito aberto

As medidas dos transientes do potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas, pois retratam uma situação de relevância prática já que nenhum potencial específico é aplicado. As medidas foram realizadas para ambas as ligas e para o corte transversal da solda em uma solução de NaCl 0,1 M aerada com tempo total de imersão de 18 h (Figura 29).

Todas as amostras apresentaram um estágio inicial em potenciais mais negativos antes de alcançarem um patamar estável mais nobre. A liga AA2024 levou 25 min para estabilizar o seu potencial e a solda levou 10 min. Já a liga AA7050 precisou um tempo superior de aproximadamente 4 h. Para as ligas de alumínio, espera-se que o potencial de circuito aberto se desenvolva entre o potencial de pite e o potencial de repassivação, o que foi confirmado nas três amostras. A liga AA2024 caracterizou-se como a mais nobre, o que corrobora o resultado obtido nas varreduras cíclicas, sendo que o seu potencial estabilizou em -330 mV, entre os potenciais de pite e repassivação. Na liga AA7050 o potencial estabilizou em -450 mV e na solda o potencial estabilizou em -490 mV, portanto a mais anódica.

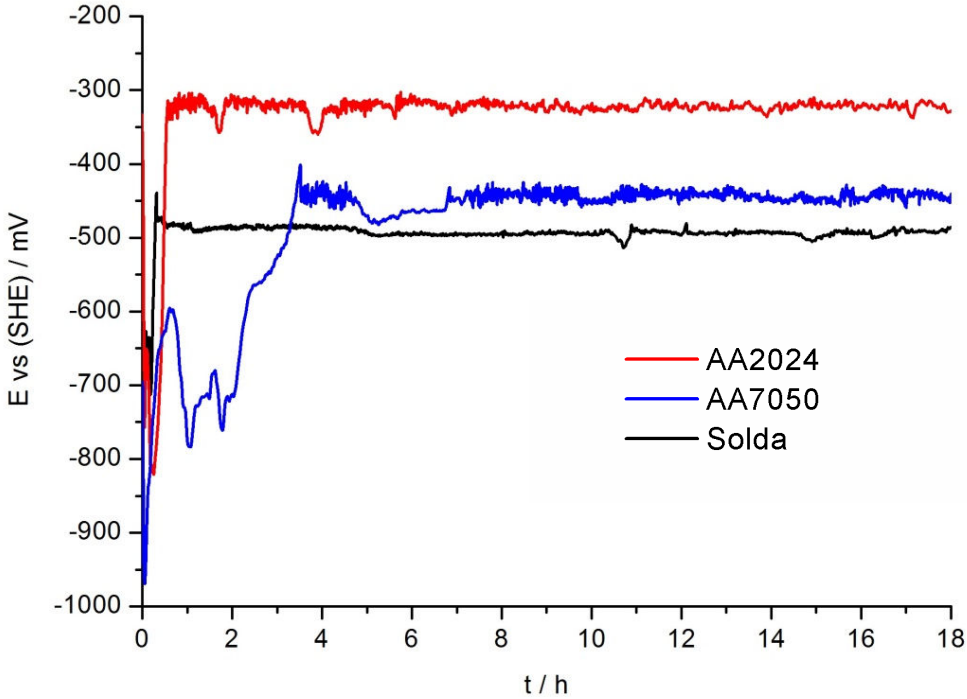


Figura 29: Potencial de circuito aberto das ligas AA2024 e AA7050 e do corte transversal da junta sobreposta. Imersão em NaCl 0,1 M por 18 h.

As amostras foram caracterizadas em topo e corte transversal por MO após o ensaio de OCP. Novamente foi identificada corrosão por pites e corrosão intercristalina. Na Figura 30 observa-se a amostra da liga AA2024-T3. Avaliando a imagem de topo foi possível observar intensa corrosão intercristalina e por pites (Figura 30a). Para avaliar a severidade da corrosão intercristalina, a amostra foi embutida em corte transversal e, constatou-se, uma profundidade de ataque de até 60 µm (Figura 30b).

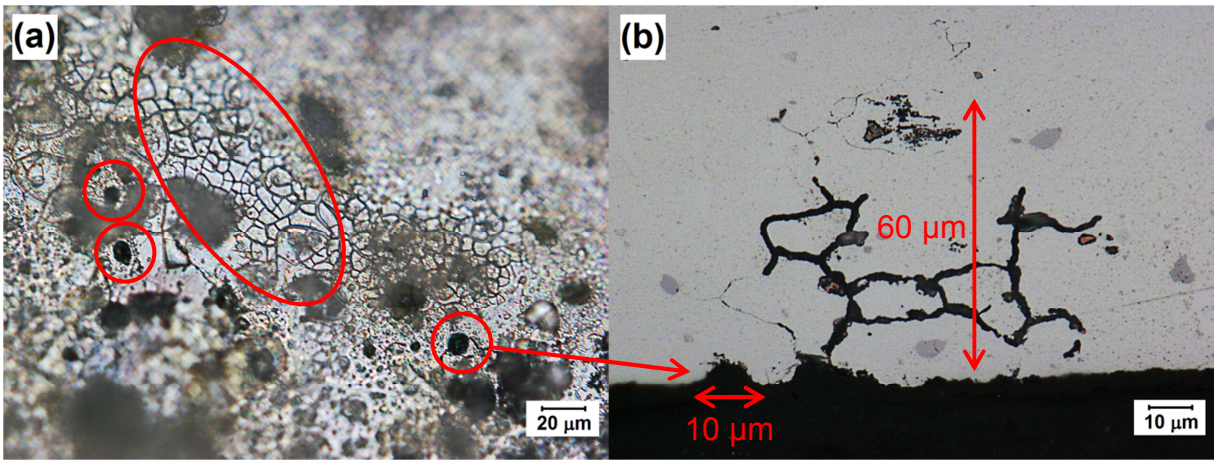


Figura 30: Detalhe da corrosão localizada na liga AA2024-T3 após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) imagem de topo e (b) imagem em corte transversal.

Assim como na liga AA2024 há severa corrosão intercristalina e por pites na superfície da liga AA7050 (Figura 31a). Entretanto, a penetração da corrosão intercristalina foi menos intensa de aproximadamente 10 µm quando avaliada em corte transversal (Figura 31b), novamente mostrando menor penetração da corrosaõ intercristalina na liga AA7050.

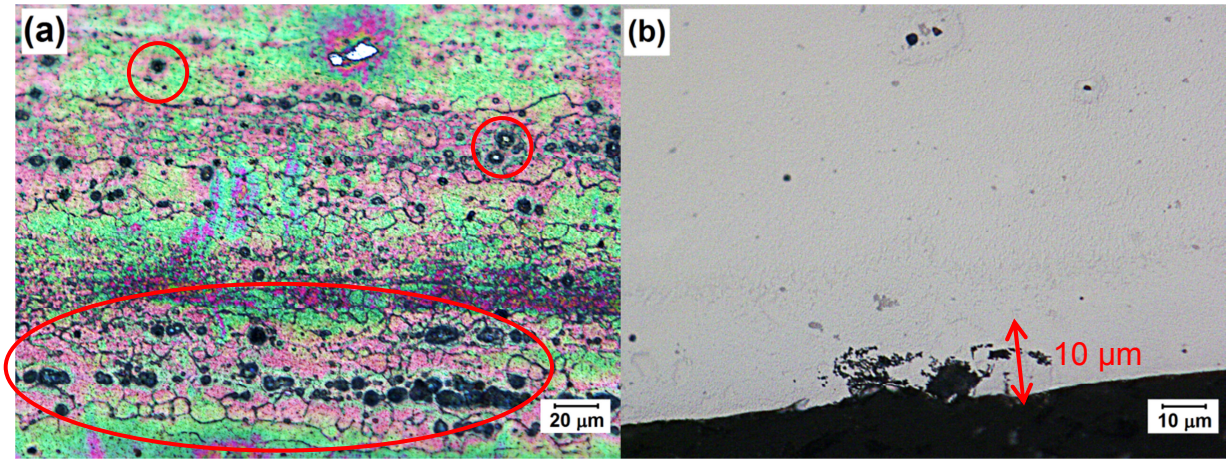


Figura 31: Detalhe da corrosão localizada na liga AA7050-T76511 após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) imagem de topo e (b) imagem em corte transversal.

Corrosão intercristalina e corrosão por pites foram observadas em todo corte transversal da solda após 18 h de imersão. A Figura 32a mostra de forma detalhada a corrosão por pites e intercristalina no núcleo da solda composto pela AA7050 (7050-NS) na vista de topo. A corrosão intercristalina parece menos intensa, o que não é verdade, pois a microestrutura é mais refinada no NS. Avaliando a corrosão intercristalina em corte transversal, foi verificada uma penetração de 13 µm no núcleo da solda composto pela liga AA7050 (Figura 32b), 45 µm na zona afetada pelo calor da liga AA2024 (Figura 32c). No material base, ou seja, nas ligas AA2024 e AA7050, que também faziam parte do corpo de prova da solda, a penetração foi de 25 µm (Figura 32d) e menos de 10 µm (Figura 32e), respectivamente.

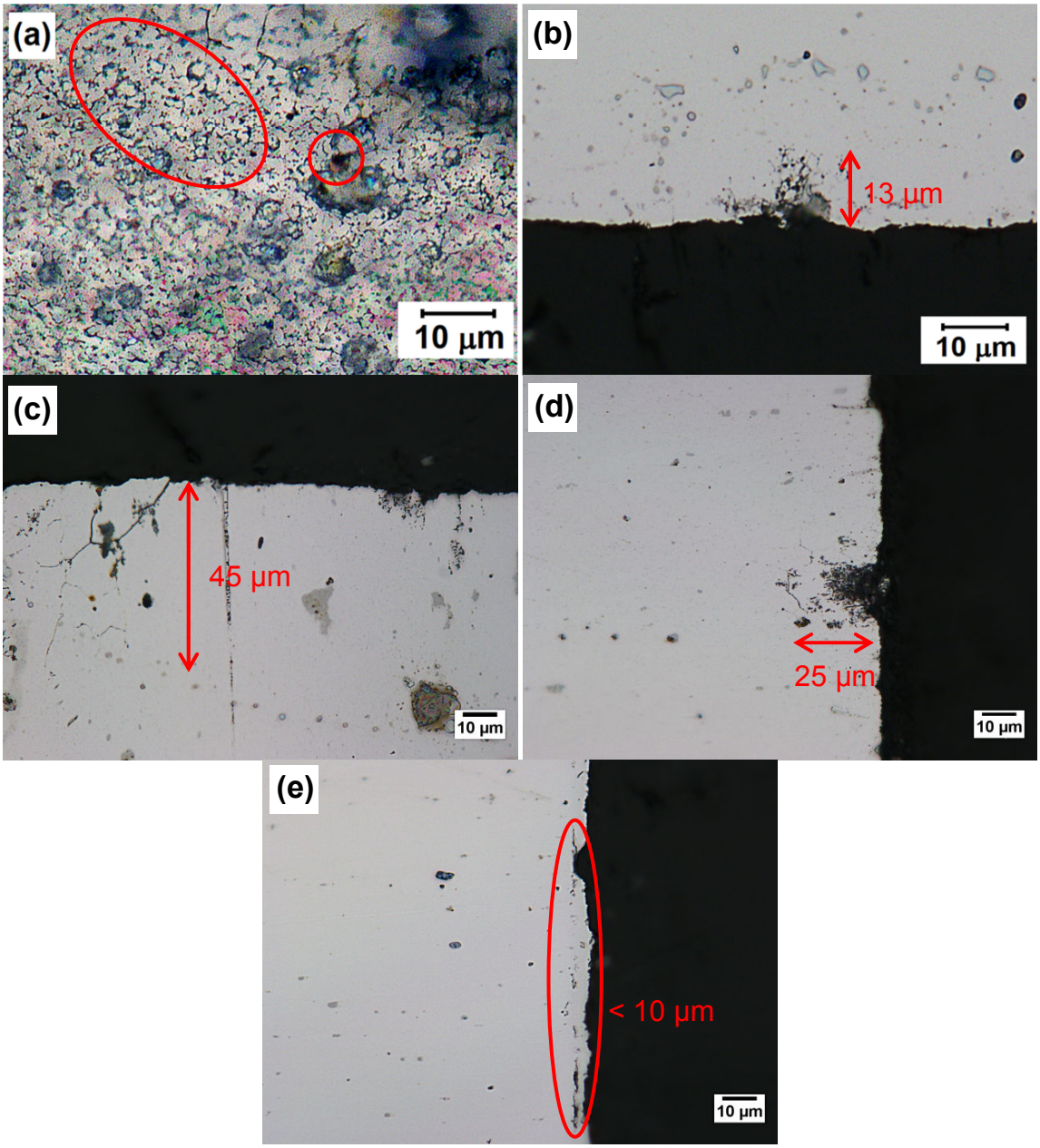


Figura 32: Detalhe da corrosão localizada no corte transversal da solda após 18 h de imersão em NaCl 0,1 M: (a) 7050-NS, (b) 7050-NS em corte transversal, (c) 2024-ZAC, (d) 2024-BM e (e) 7050-BM.

Como dito anteriormente, espera-se que o potencial de circuito aberto destas ligas possua um estágio mais ativo, onde há ataque entre a matriz e precipitados, por exemplo, e após o potencial alcance um patamar entre o potencial de pite e o potencial de repassivação das respectivas ligas. Entretanto, o tempo gasto até a estabilização na liga AA7050 foi muito maior que para a liga AA2024 e para a região da solda. Para entender por que a liga AA7050 demorou aproximadamente 200 min para atingir um patamar próximo ao seu potencial de pite foi realizado um ensaio de

imersão com acompanhamento da evolução da microestrutura. A Figura 33 mostra a evolução da microestrutura ao longo do ensaio. Percebe-se inicialmente um nítido ataque entre os precipitados e a matriz (Figura 33a, b e c). Como foi descrito anteriormente, os precipitados Al_7Cu_2Fe são catódicos em relação à matriz metálica, portanto espera-se a formação de um par galvânico entre os precipitados e a matriz levando à corrosão da mesma. Até 210 min de imersão, somente este tipo de corrosão foi observada, contudo após este tempo, observa-se o desenvolvimento de corrosão intercristalina. Após 840 min de imersão houve uma evolução notável na corrosão intercristalina em regiões próximas aos precipitados.

É possível fazer uma correlação entre o gráfico do potencial de corrosão e a evolução da microestrutura. Até 210 min de imersão somente ataque entre precipitados e a matriz foi constatado, porém a partir de 210 min de imersão foi constatado desenvolvimento de corrosão intercristalina. Portanto, pode-se associar que o patamar mais ativo está relacionado com a formação do par galvânico entre os precipitados e a matriz, já o patamar mais nobre está associado ao desenvolvimento de corrosão intercristalina.

O tempo para atingir o patamar estável nas medidas do potencial de corrosão apresenta discreta variação. Avaliando as curvas em duplicada (APÊNDICE B – Duplicatas potencial de corrosão - Figura 46), percebe-se que para a mesma liga ou para o corte transversal da solda, este período inicial variou. Entretanto, tanto as ligas como a solda atingiram um patamar de estabilidade muito semelhante em suas respectivas duplicatas. Provavelmente este período inicial está relacionado a preparação do corpo de prova, ainda que o mesmo procedimento foi aplicado, trata-se de um procedimento manual onde variações estão presentes.

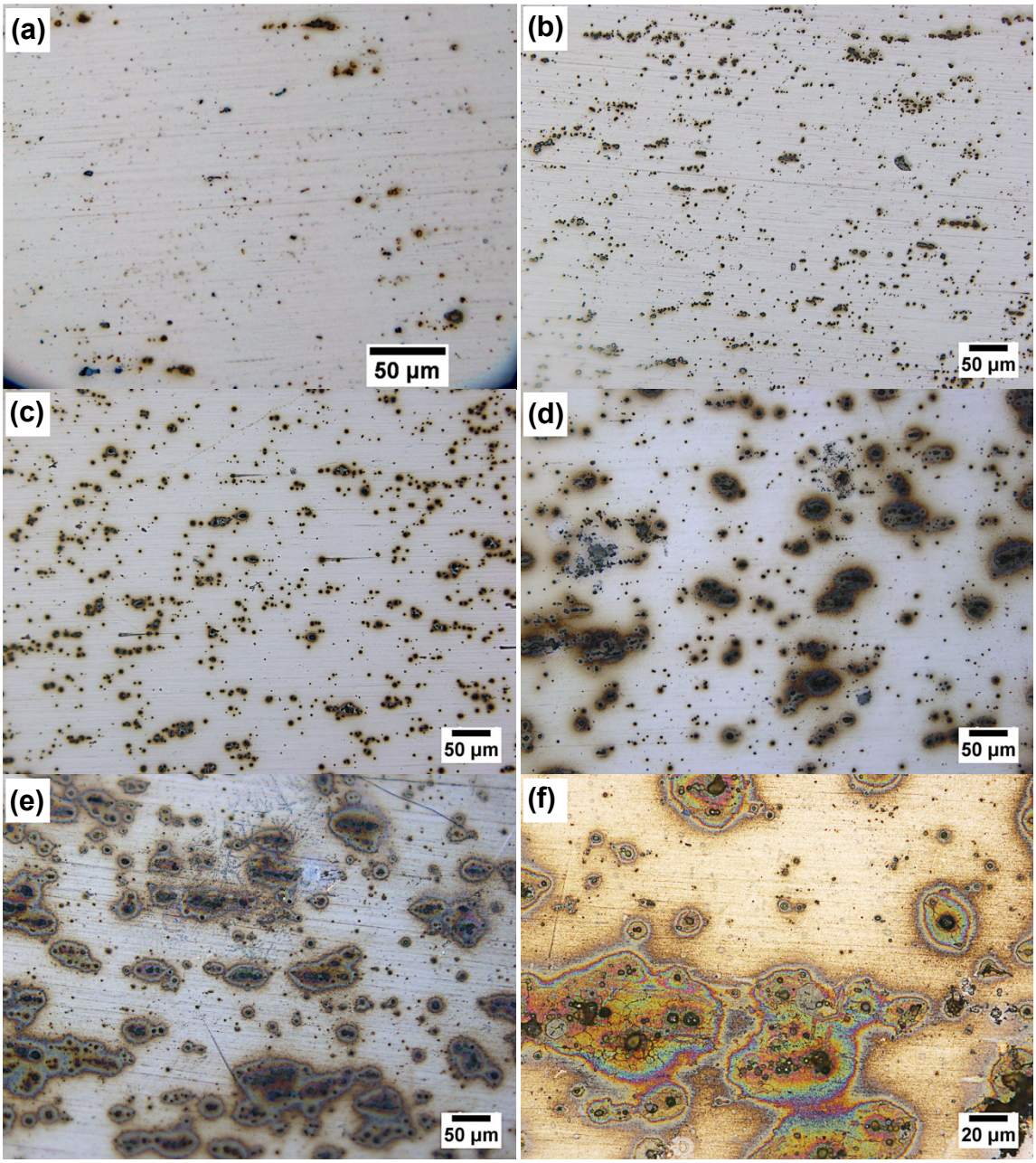


Figura 33: Liga AA7050 submetida a imersão em NaCl 0,1 M por: (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 60 min, (d) 210 min, (e) 390 min e (f) 840 min.

3.4 Resumo corrosão intercristalina

Quando as ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 foram analisadas individualmente, houve uma penetração da corrosão intercristalina de 60 µm na liga AA2024, após ensaio de OCP, e 30 µm, após voltametria cíclica realizada com velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$, enquanto na liga AA7050, a penetração foi de 10 µm em ambos os experimentos (Tabela 9). O fato da liga AA2024 apresentar uma corrosão intercristalina mais profunda explicaria a presença do “pé” mais

acentuado nos voltamogramas desta liga. Já a liga AA7050 possui uma penetração bem pequena e um “pé” quase insignificante. Uma maior penetração da corrosão intercristalina na liga AA2024 em relação a liga AA7050 também foi encontrada por Knight *et al*. (2011), que compararam estas ligas em diferentes condições de umidade relativa do ar, previamente exposta a uma solução de 3,5% NaCl por 4 h.

Em relação ao corte transversal da solda, verificou-se, após ensaio de OCP, uma penetração de 13 µm no NS composto pela liga AA7050 (7050-NS), 45 µm na ZAC da liga AA2024 (2024-ZAC), 25 µm na liga AA2024 que não foi afetada pela soldagem (2024-BM) e uma penetração menor que 10 µm na liga AA7050 (7050-BM) (Tabela 9). Pode-se concluir que a soldagem FSW não aumentou a intensidade da corrosão intercristalina da liga AA2024, haja vista que a penetração na liga analisada isoladamente foi maior (60 µm) que a maior penetração detectada na solda (45 µm). Já em relação a liga AA7050, houve um pequeno aumento, de 10 µm para 13 µm.

Nas amostras analisadas após a voltametria cíclica, foi detectada uma profundidade de 15 µm no NS composto pela liga AA7050 (7050-NS) e uma penetração menor que 10 µm na liga AA7050 (7050-BM) que não foi afetada pela soldagem (Tabela 9). Na região formada pela liga AA2024 (2024-BM) e na ZAC da liga AA2024, foi detectada somente a presença de pites e ataque entre os precipitados e a matriz, o que era esperado, já que na varredura o potencial ficou limitado ao potencial de pite da solda que é menor que o da liga AA2024.

Tabela 9: Penetração da corrosão intercristalina para as ligas AA2024 e AA7050 e para diferentes regiões da solda.

Experimento	AA2024	AA7050	7050-NS	2024-ZAC	2024-BM	7050-BM
OCP *	60 µm	10 µm	13 µm	45 µm	25 µm	< 10 µm
VC $\partial E/\partial t = 1\ mV.s^{-1}$	30 µm	10 µm	15 µm	ND	ND	< 10 µm

*: após 18 h de imersão em NaCl 0,1M.

ND: corrosão intercristalina não detectada.

3.5 Técnica de varredura com eletrodo vibratório

A técnica SVET foi emprega para determinar o comportamento eletroquímico da junta sobreposta, buscando associar regiões, da solda e do material base, à correntes anódicas e catódicas.

A área exposta foi de aproximadamente 0,11 cm^2 em cada experimento. Foram realizadas 4 varreduras com o microeletrodo vibratório com duração de aproximadamente 15 minutos para cada varredura, sendo a primeira realizada imediatamente após a exposição em NaCl 0,1 M aerado.

A Figura 34 apresenta os mapas da densidade de corrente obtidos via SVET. Nos mapas da densidade de corrente observam-se correntes anódicas mais intensas na região central da janela, ou seja, no núcleo da solda (NS), além de uma leve tendência catódica para a liga AA2024-T3. Já no primeiro mapa obtido entre 0 e 15 minutos houve a ocorrência de corrosão localizada (Figura 34c). Mais especificamente, o primeiro ponto de corrosão localizada foi detectado em até 4 minutos de imersão. Estes pontos de maior intensidade anódica são na verdade pites que nuclearam na região central da solda, principalmente na parte constituída da liga AA7050, com exceção de um pite que ocorreu na região de mistura das ligas.

Ainda, foi possível identificar que ao longo do ensaio houve a modificação da atividade local, isto é, em determinado local houve diminuição da corrente ao longo

do tempo enquanto em outro local houve aumento ao longo do tempo. Obviamente existe um tempo para a ocorrência de determinado fenômeno, entretanto, não necessariamente ele se dará ao mesmo tempo em toda a amostra.

A Figura 34a apresenta a micrografia do local do experimento antes do ensaio sem ataque metalográfico. É possível observar com nitidez a interface entre as ligas, a distribuição dos precipitados, assim como a região onde houve a união dos materiais. Após o ensaio, a amostra foi novamente caracterizada via microscopia ótica (Figura 34b). Percebe-se que toda a amostra sofreu corrosão, inclusive, alguns pites podem ser observados fora da região afetada pela soldagem em ambas as ligas. Estas regiões não se revelaram de forma intensa durante o SVET, provavelmente por não estarem ativas no momento em que o eletrodo vibratório percorria as mesmas. Todavia, é nítida maior severidade no NS, assim como demonstrado nos mapas da densidade de corrente.

Muitas vezes, a presença de corrosão por frestas é difícil de ser eliminada em experimentos de SVET, pois, por mais eficiente que seja a colocação da fita adesiva, existe uma condição favorável para a nucleação deste tipo de corrosão. Entretanto, este mecanismo não foi observado em nenhum dos experimentos realizados.

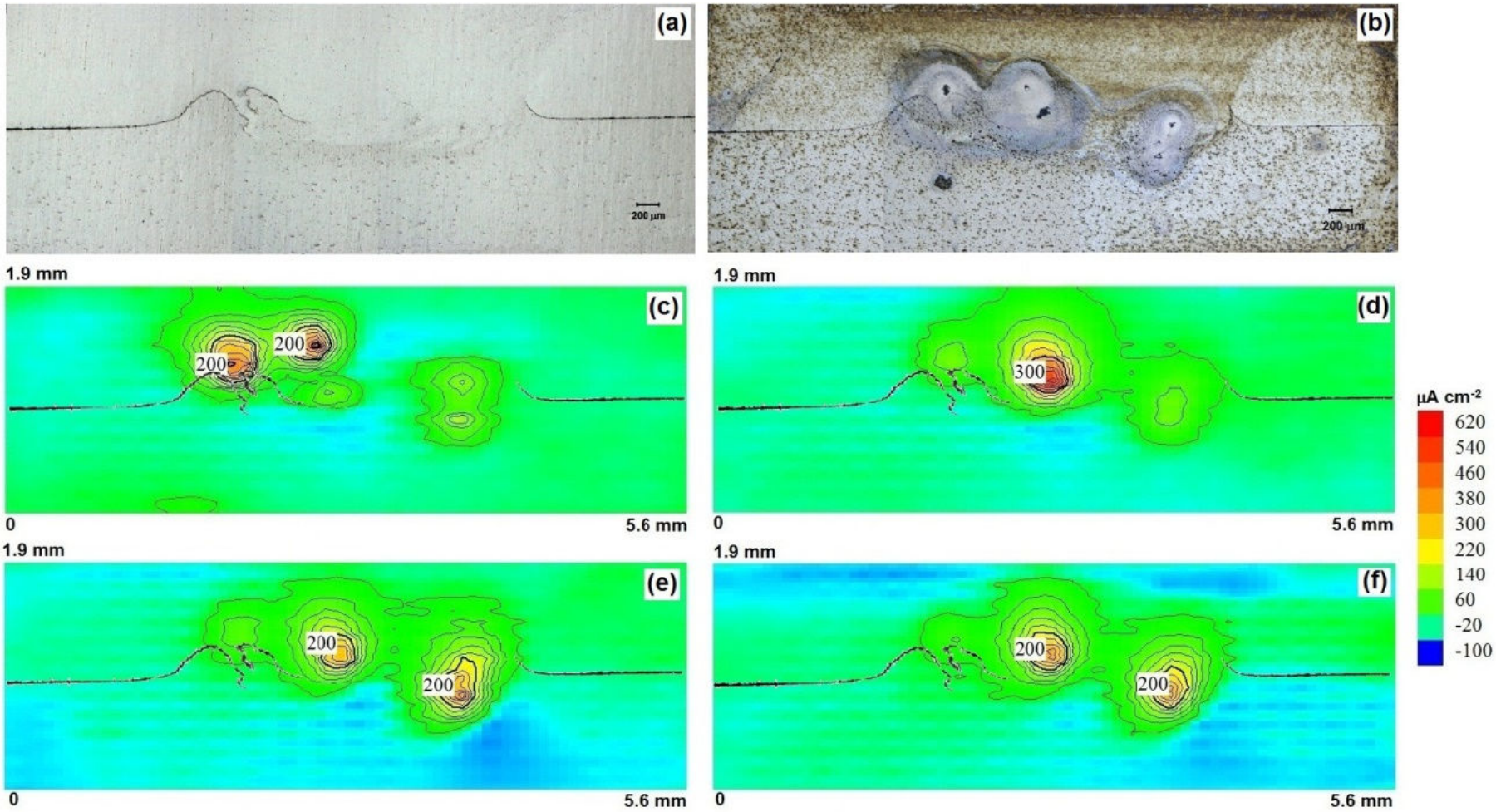


Figura 34: (a) MO antes do ensaio SVET, (b) MO após ensaio SVET, (c) mapa-j imediatamente após imersão, (d) mapa-j após 15 minutos de imersão, (e) mapa-j após 30 minutos de imersão e (f) mapa-j após 45 minutos de imersão.

Após três experimentos realizados no SVET, as amostras foram caracterizadas por MO com objetivo de mapear a localização dos pites (Figura 35). Cada experimento foi associado a um diferente símbolo (disco, estrela e triângulo) e cada símbolo possui duas magnitudes, ou seja, símbolo grande associado a pite com diâmetro superior a 15 µm e símbolo pequeno associado a pite com diâmetro inferior a 15 µm. Nitidamente, houve uma maior concentração de pites no núcleo da solda, na região formada pela liga AA7050, não somente no número de detecções, mas também em magnitude.

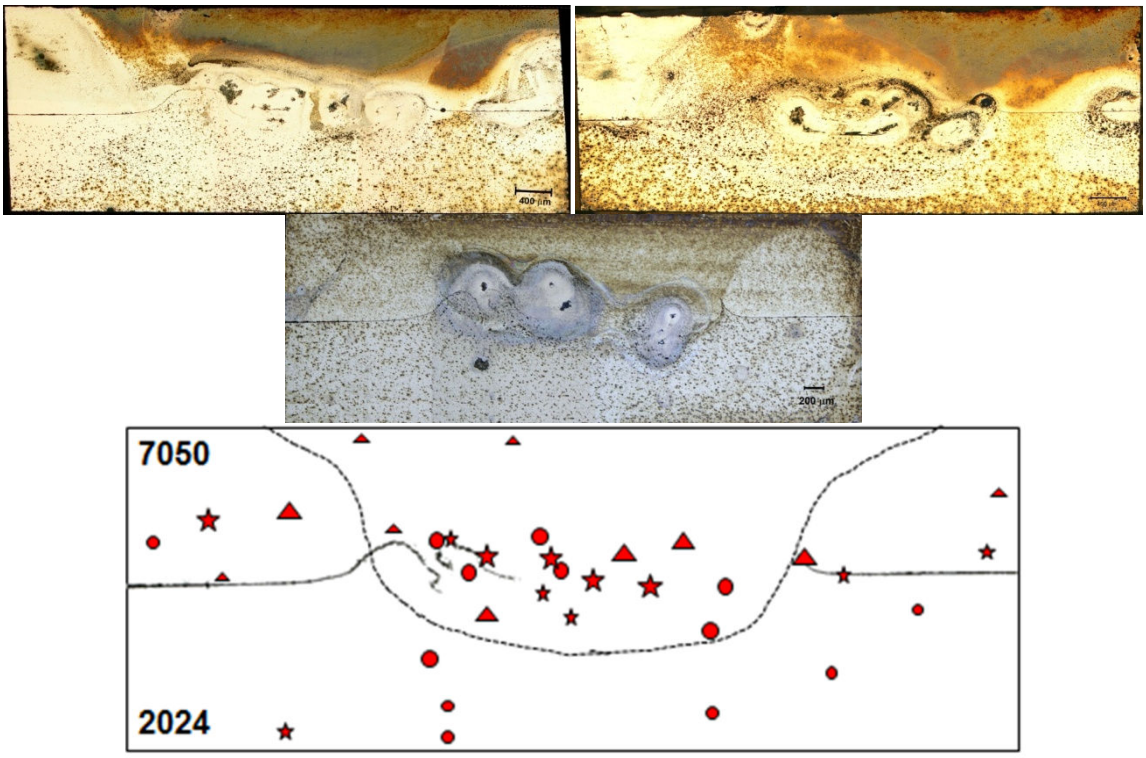


Figura 35: Mapa da localização dos pites gerado da analise por MO de três experimentos SVET.

A partir do mapa de localização dos pites, foi possível determinar a localização dos pites por região, apresentado na Figura 36. Verificou-se que 77% dos pites grande nuclearam no NS, sendo 59% no NS composto pela liga AA7050 (7050-NS) e 18% no NS composto pela liga AA2024 (2024-NS), o que corresponde a 56% de todos os pites mapeados. Considerando os pites pequenos, 35% ocorreram na 7050-NS, seguido por 24% na 7050-BM e 18% na 2024-BM e 2024-

HAZ. Os resultados obtidos por meio da técnica de SVET claramente indicaram que a região central da solda (*nugget)* apresentou maior susceptibilidade a corrosão localizada.

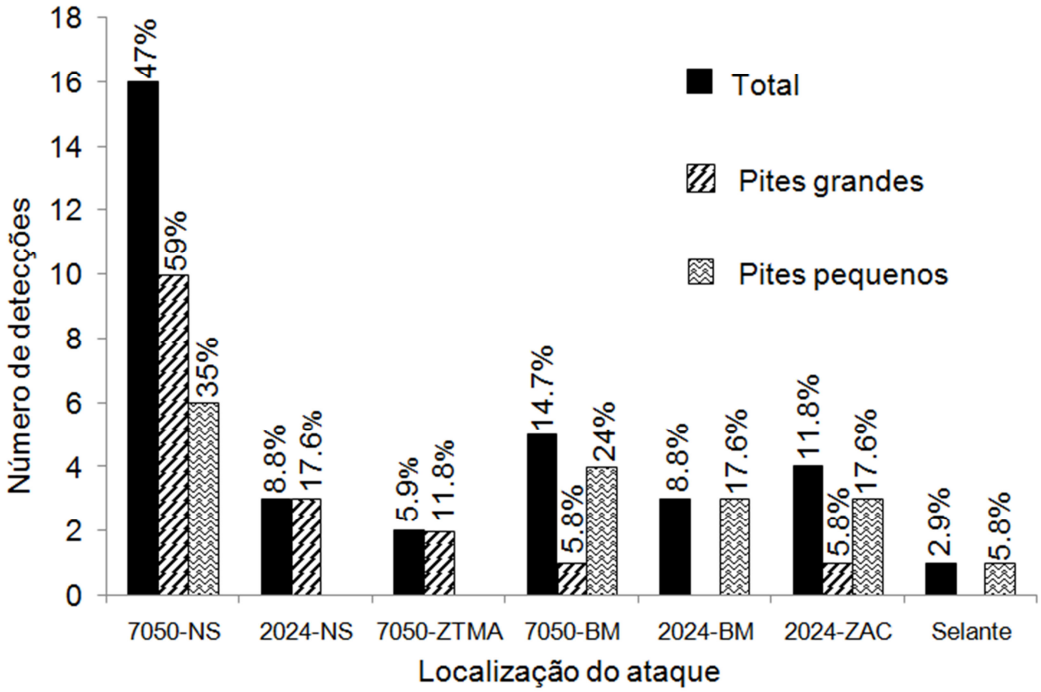


Figura 36: Localização dos pites classificados por região.

3.6 Influência da soldagem na camada anodizada

Como dito anteriormente, ambas as ligas foram anodizadas antes da soldagem por fricção. A soldagem não alcançou completamente a base da liga AA2024, entretanto, percebem-se leves sinais mecânicos da soldagem e alteração na coloração da camada anodizada na vista inferior (Figura 37). Este componente pode ser montado no avião de tal forma que a base da liga AA2024 fique exposta a atmosfera e um eventual enfraquecimento nesta camada poderá ocasionar problemas corrosivos.

Figura 37: Vista inferior da chapa da AA2024. Detalhe da alteração na coloração da camada anodizada.

Para avaliar esta influência, foi comparada a camada anodizada na solda com a camada anodizada longe da solda, isto é, no mínimo a 10 mm de distância da região da solda.

A medida do potencial circuito aberto mostra que a camada anodizada foi modificada pela soldagem por fricção linear com mistura (Figura 38). Verificou-se uma diferença de aproximadamente 80 a 120 mV no potencial de corrosão, sendo a camada anodizada na região da solda mais ativa e com o potencial menos estável. Ainda verificou-se que o potencial de circuito aberto não apresentou um patamar inicial em valores mais negativos.

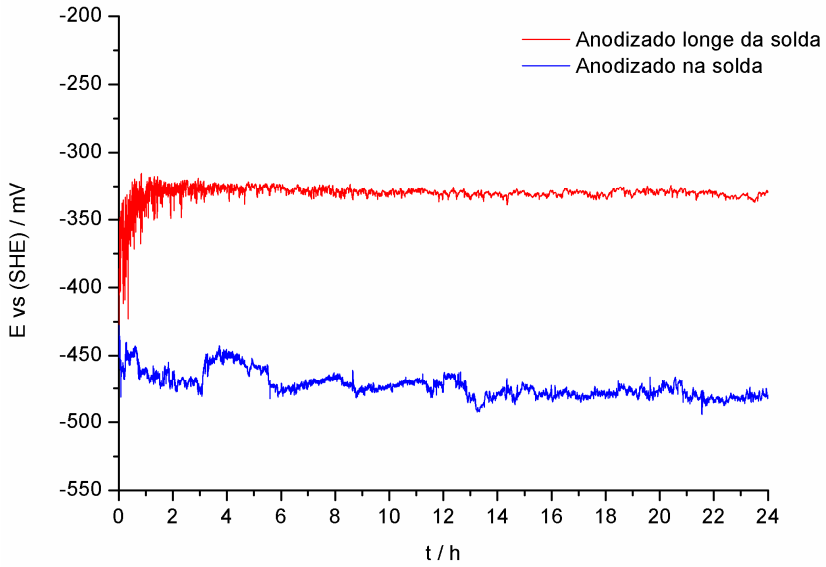


Figura 38: OCP da camada anodizada na liga AA2024 longe e na solda imerso em solução de NaCl 0,1 M por 24h.

As curvas de voltametria cíclica também confirmaram que houve alteração na camada anodizada. Tanto o potencial de pite como o potencial de repassivação são menores, na região da solda quando comparada à camada anodizada longe da solda. Percebe-se que o potencial de pite na região da solda é aproximadamente 110 mV mais negativo do que o potencial medido anteriormente para a liga AA2024 a 1 $mV.s^{-1}$ e 125 mV a 10 $mV.s^{-1}$. Ainda pode-se observar a presença do "pé" nos voltamogramas da camada anodizada longe da solda, o que evidencia a característica que a liga AA2024 apresentou nos voltamogramas, entretanto a corrosão intercristalina não foi investigada nestas medidas.

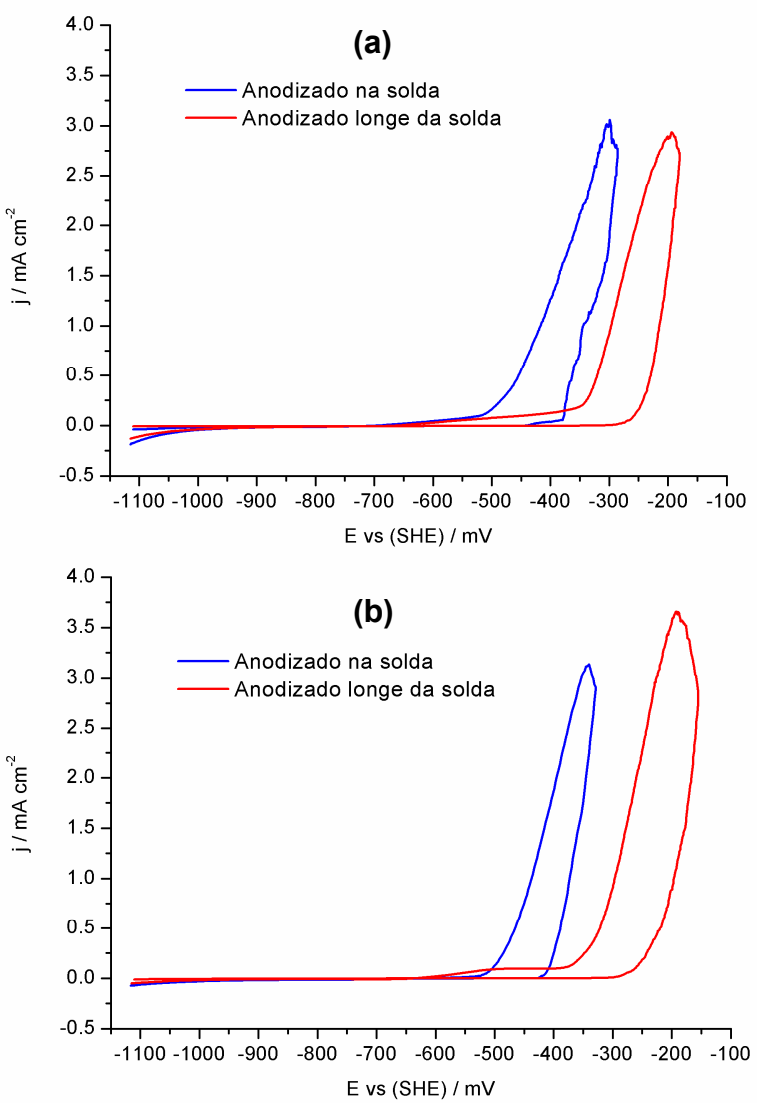


Figura 39: Voltametrias cíclicas realizadas em NaCl 0,1 M com velocidade de varredura de: (a) 1 $mV.s^{-1}$ e (b) 10 $mV.s^{-1}$

A Tabela 10 apresenta os valores dos potenciais de pite e repassivação para a camada anodizada sobre a solda e afastada da solda.

Tabela 10: Potencial de pite e de repassivação para a liga AA2024-T3 anodizada, região afastada da solda e próxima a solda. Taxas de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ e 10 $mV.s^{-1}$.

∂E/∂t	Material	E_{pite} / mV	E_{rep} / mV
1 $mV.s^{-1}$	Anodizado longe da solda	-240 ±10	-352,5 ±2,5
	Anodizado na solda	-365 ±15	-490 ±10
10 $mV.s^{-1}$	Anodizado longe da solda	-217,5 ±27,5	-347,5 ±2,5
	Anodizado na solda	-347,5 ±57,5	-440 ±60

As amostras submetidas aos ensaios do potencial de circuito aberto e voltametria cíclica não apresentaram corrosão intensa. Por isso, um ensaio de imersão acompanhado por registro macroscópico e microscópico foi realizado em solução de NaCl 1 M durante 56 h.

Na Figura 40 estão dispostas as imagens da amostra submetida ao ensaio de imersão para detectar a evolução do processo corrosivo. A Figura 40a mostra a região do ensaio antes da imersão. A região A indica a região exatamente na solda, a região B indica a região no limiar da solda e a região C refere-se a uma zona suficientemente afastada da solda.

Após 24 h de imersão, foi constatada uma leve corrosão localizada na região B (Figura 40b), que após 31 h foi nitidamente detectada (Figura 40c e Figura 40d). Com 31 h de ensaio também foi possível detectar via MO a presença de corrosão localizada na solda (Figura 40e). Após 56 h de imersão (Figura 40f), a corrosão mostrou-se mais intensa na região da solda (Figura 40g), além de se detectar o início da corrosão na região C (Figura 40h).

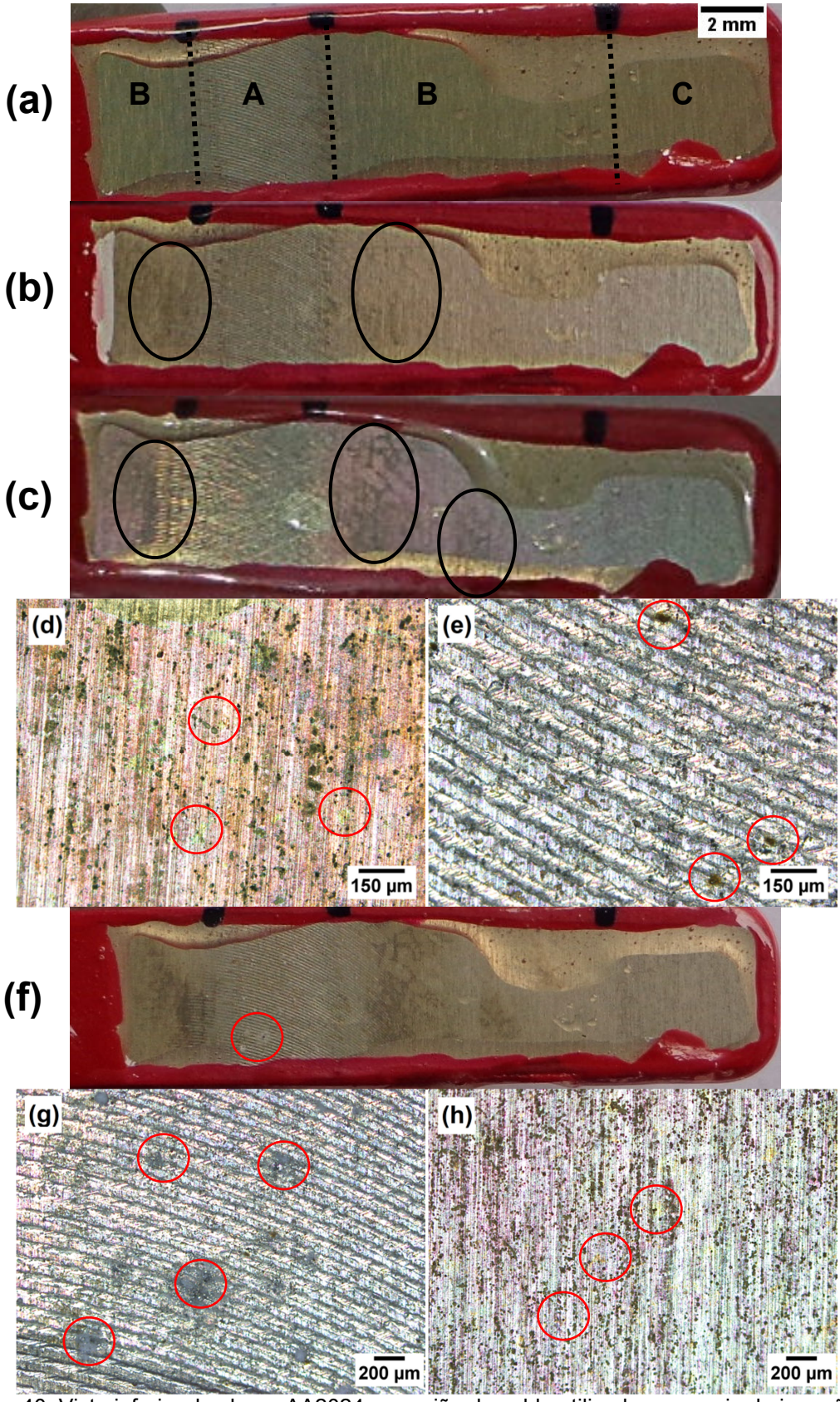


Figura 40: Vista inferior da chapa AA2024 na região da solda utilizada no ensaio de imersão: (a) antes da imersão, (b) 24 h após imersão, (c) 31 h após imersão, (d) detalhe da região B após 31 h, (e) detalhe da região A após 31 h, (f) 56 h após imersão, (g) detalhe da região A após 56 h e (h) detalhe da região C após 56 h.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados nesta dissertação, conclui-se que:

- Na condição do potencial de circuito aberto, pites mais intensos nuclearam preferencialmente no núcleo da solda composto pela liga AA7050, provavelmente pelo forte par galvânico local formado entre as ligas;
- A soldagem por fricção linear com mistura diminui o potencial de repassivação da liga mais ativa (AA7050), enquanto o potencial de pite permanece inalterado;
- Para longas exposições no potencial de circuito aberto, verificou-se corrosão intercristalina em todas as regiões da solda, porém com maior intensidade na zona afetada pelo calor da liga AA2024;
- As maiores correntes anódicas medidas via SVET estão localizadas no núcleo da solda e, ainda, 77% dos pites mais intensos localizam-se nesta região;
- As medidas eletroquímicas associadas ao ensaio de imersão mostraram que a camada anodizada da liga AA2024-T3 foi afetada pelo processo de soldagem.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Anuário Estatístico, 2011.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Informações sobre o alumínio. Acesso em: 18/03/2014, Disponível em <http://www.abal.org.br>.

ABBASCHIAN R.; ABBASCHIAN L.; REED-HILL R. E. Physical metallurgy principles. Stamford: Cengage Learning, 2009. 768 p. (4thed.).

AMAR H.; VIGNAL V.; KRAWIEC H.; JOSSEA C.; PEYREC P.; DA SILVA S. N.; DICK L. F. P. Influence of the microstructure and laser shock processing (LSP) on the corrosion behaviour of the AA2050-T8 aluminium alloy. Corrosion Science v. 53, p. 3215-3221, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. v. 2. Ohio: ASM International, 1990. 1328 p. (10thed.).

ANDREATTA F.; LOHRENGEL M. M.; TERRYN H.; WIT J. H. W. Electrochimical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. Electrochimica Acta v. 48, p. 3239-3247, 2003.

AVIATION EARTH. Types of structures present in aircrafts. Acesso em: 17/11/2014, Disponível em: <http://www.aviationearth.com/Theory/Fuselage.html>.

BASTOS A. C.; FERREIRA M. G. S.; SIMÕES A. M. Effects of mechanical forming on the corrosion of electrogalvanised steel. Corrosion Science v. 69, p. 87-96, 2013.

BASTOS, A. C.; KARAVAI, O. V.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Corrosão e Protecção de Materiais. v. 28 n. 2, 2009.

BIRBILIS N.; CAVANAUGH M. K.; BUCHHEIT R. G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al_7Cu_2Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. Corrosion Science v. 48, p. 4202-4215, 2006.

BOGAR F. D.; FOLEY F. D. The influence of chloride ion on the pitting of aluminium, Journal of the Electrochemical Society, vol. 119, 1973, p. 462-464.

BOUSQUET E.; POULON-QUINTIN A.; PUIGGALI M.; DEVOS O.; TOUZET M. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA2024-T3 friction stir welded joint. Corrosion Science v. 53, p. 3026-3034, 2011.

BROWN R. H.; MEARS R. B. The electrochemistry of corrosion, Transactions of the Electrochemical Society, v. 74 p. 495-517, 1938.

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

BUCHHEIT R. G.; BOGER R. K.; CARROLL M. C.; LEARD R. M.; PAGLIA C.; SEARLES J. L. The Electrochemistry of Intermetallic Particles and Localized Corrosion in Al Alloys. JOM v. 53, p. 29-33, 2001.

BUCHHEIT R. G.; GRANT R. P.; HLAVA P. F.; MCKENZIE B.; ZENDER G. L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. Journal of Electrochemical Society v. 144, p. 2621-2628, 1997.

CALLISTER W. D. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley, 2000. 871 p. (5th ed.).

CAVALIERE P.; NOBILE R.; PANELLA F. W.; SQUILLACE A. Mechanical and microstructural behaviour of 2024–7075 aluminium alloy sheets joined by friction stir welding. International Journal of Machine Tools and Manufacture v. 46, p. 588-594, 2006.

CHEMIN A.; MARQUES D.; BISANHA L.; MOTHEO A. J.; BOSE W. W. F.; RUCHERT C. O. F. Influence of Al_7Cu_2Fe intermetallic particles on the localized corrosion of high strength aluminum alloys. Materials and Design v. 53, p. 118-123, 2014.

COTTON A. Proven Friction Stir Welding Technology Brings Together Reliability and Affordability for NASA's Space Launch System. Marshall Star, May 23, 2012 Edition, Acesso em: 27/03/2014, Disponível em: <http://www.nasa.gov/exploration/systems/sls/12-056.html#.UzRjTvldVQE>

DESHPANDE K. B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques Corrosion Science, v. 52, p. 2819-2826, 2010.

DUBOURG L.; MERATI A.; JAHAZI M. Process optimisation and mechanical properties of friction stir lap welds of 7075-T6 stringers on 2024-T3 skin, Materials & Design v. 31, p. 3324-3330, 2010.

DURSUN T.; SOUTIS C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. Material and Design v. 56, p. 862-871, 2014.

DWIGHT J. Aluminium Design and Construction. New York: Routledge, 1999, 320 p.

FERSINI D.; PIRONDI A. Fatigue behaviour of Al2024-T3 friction stir welded lap joints. Engineering Fracture Mechanics v. 74, p. 468-480, 2007.

FOLEY R. T.; NGUYEN T. H. The chemical nature of aluminium corrosion V. Energy transfer in aluminium dissolution, Journal of the Electrochemical Society, v. 129, p. 464-467, 1982.

GUILLAUMIN V.; MANKOWSKY G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. Corrosion Science v. 41, p. 421-438, 1999.

GUSTAVSSON J. M.; INNIS P. C.; HE J.; WALLACE G. G.; TALLMAN D. E. Processable polyaniline-HCSA/poly (vinyl acetate-co-butyl acrylate) corrosion protection coatings for aluminium alloy 2024-T3: A SVET and Raman study. Electrochemica Acta v. 54, p. 1483-1490, 2009.

HATCH J. E. Aluminum: properties and physical metallurgy. Ohio: ASM International, 1990, 424 p.

HOLLINGSWORTH E. H.; HUNSICKER H. Y. Corrosion of aluminum and alluminum alloys. Handbook ASM, v. 30, p. 583-609, 1990..

INFOMET. Diagrama binário Al-Cu. Acervo on-line de diagramas de fases. Acesso em: 07/04/2014, Disponível em: <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>.

ISAACS H. S. the measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique. Corrosion Science v. 28, p. 547-558, 1988.

JARIYABOON M.; DAVENPORT A. J.; AMBAT R.; CONNOLLY B. J.; WILLIAMS S. W.; PRICE D. A. The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024-T351. Corrosion Science v. 49, p. 877-909, 2007.

JATA K. V.; SANKARAN K. K.; RUSCHAU J. J. Friction-stir welding effects on microstructure and fatigue of aluminum alloy 7050-T745. Metallurgical and Materials Transactions A v. 31, p. 2181-2192, 2000.

KAESCHE H. Mécanisme de la corrosion par piqfires, Corrosion Traitements Protection Finition, v. 17, p. 389-396, 1969.

KALLEE S. Application of friction stir welding in the shipbuilding industry, The Royal Institution of Naval Architects, London, 24 & 25 Feb, 2000.

KANG J.; FU R-D; LUAN G-H; DONG C-L; HE M. In-situ investigation on the pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of AA2024-T3 aluminium alloy. Corrosion Science v. 52, p. 620-626, 2010.

KNIGHT, S. P.; SALAGARAS M.; TRUEMAN A. R. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography. Corrosion Science v. 53, p. 727-734, 2011.

LERTORA E. Comparison of AA 2024 T3 friction stir welded and riveted overlap joints with the addition of a pressurization test. Materials & Design v. 49, p. 259-266, 2013.

LI J. F.; ZIQIAO Z.; NA J.; CHENGYU T. Localized corrosion mechanism of 2xxx-series al alloy containing S (Al_2CuMg) and θ' (Al_2Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. Materials Chemistry and Physics v. 91, p. 325-329, 2005.

LIAO C.-M.; WEI R. P. Galvanic coupling of model alloys to aluminum – a foundation for understanding particles-induced pitting in aluminum alloys. Electrochimica Acta v. 45, p. 881-888, 1999.

LIU G.; MURR L. E.; NIOU C. S.; MCCLURE J. C.; VEGA F. R. Microstructural aspects of the friction-stir welding of 6061-T6 aluminum. Scripta Materialia v. 37, p. 355-361, 1997.

MAITRA S.; ENGLISH G. C. Mechanism of localized corrosion of 7075 alloy plate. Metallurgical Transactions A v. 12A, p. 535-541, 1981.

MANHABOSCO S. M. Desenvolvimento de técnica de eletrodo vibratório com deformação simultânea para estudo da corrosão de aços galvanizados. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MATRUKANITZ R. P. Selection and weldability of heat-treatable aluminum alloys. ASM Handbook-Welding, Brazing and Soldering 6, p. 528-536, 1990.

MIDLING O. T.; MORLEY E. J.; SANDVIK A.; Friction stir welding. Patente, Application Number US19960718590, 1995.

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

PAGLIA C. S; BUCHHEIT R. G. A look in the corrosion of aluminum alloy friction stir welds. Scripta Materialia v. 58, p. 383-387, 2008.

PAGLIA C.S; BUCHHEIT R. G. The time-temperature-corrosion susceptibility in a 7050-T7451 friction stir weld. Materials Science and Engineering A v. 492, p. 250-254, 2008.

PIERETTI E. F.; MANHABOSCO S. M.; DICK L. F. P.; HINDER S.; COSTA I. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques. Electrochimica Acta v. 124, p. 150-155, 2014.

PORTER D. A.; EASTERLING K. E.; SHERIF M. Y.; Phase transformations in metals and alloys. Boca Raton: CRC Press, 2009. 520 p (3th ed.).

PRATER T. - Friction Stir Welding of Metal Matrix Composites for use in aerospace structures, Acta Astronautica v. 93, p. 366-373, 2014.

REBOUL M.; WARNER T.; MAYET H.; BAROUX B. A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys, Corrosion Reviews, v. 15, p. 471-496, 1997.

ROSSI S.; FEDEL M.; DEFLORIAN F.; VADILLO M. C. Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. C. R. Chimie v. 11 p. 984-994, 2008.

SHAO M.; FU Y.; HU R.; LIN C. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T4 by scanning microreference electrode technique. Material Science and Engineering A344, p. 323-327, 2003.

SIMÕES A. M.; BATTOCCHI D.; TALLMAN D. E.; BIERWAGEN G. P. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. Corrosion Science v. 49, p. 3838-3849, 2007.

SMALMANN R. E.; NGAN A. H. W. Modern Physical Metallurgy. Oxford: Elsevier, 2013. 720 p. (8th ed.).

TABEREAUX A. T.; PETERSON R. D. Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes. Elsevier v. 3, ch. 2.5, p. 839-917, 2014.

THE TWI MAGAZINE. A flying success story for friction stir welding. no.122, p. 1, 2003.

THOMAS W. M.; NICHOLAS E. D.; NEEDHAM J. C.; MURCH M. G.; TEMPLE-SMITH P.; DAWES C. J. Improvements relating to friction welding. Patente, Application Number WO1992GB02203, 1991.

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

UCHIDA H.; YAMASHITA M.; INOUE S.; KOTERAZAWA K. In-situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique. Materials Science and Engineering A319–321, p. 496-500, 2001.

UNIVERSITY OF STUTTGART. Materials Testing Institute, Department 31 Computation. Acesso em: 19/03/2014, Disponível em: <http://www.mpa.uni-stuttgart.de/organisation/fb_3/abt_31/index.en.html>.

VARGEL C.; JACQUES M.; SCHMIDT M. P. Corrosion of aluminium. Amsterdam: Elsevier, 2004. 626 p.

YAN M.; GELLING V. J.; HINDERLITER B. R.; BATTOCCHI D.; TALLMAN D. E.; BIERWAGEN G. P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings. Corrosion Science v. 51, p. 2636-2642, 2010.

ZHANG W.; FRANKEL G. S. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. Electrochimica Acta v. 48, p. 1193-1210, 2003.

APÊNDICE A – Duplicatas voltamogramas

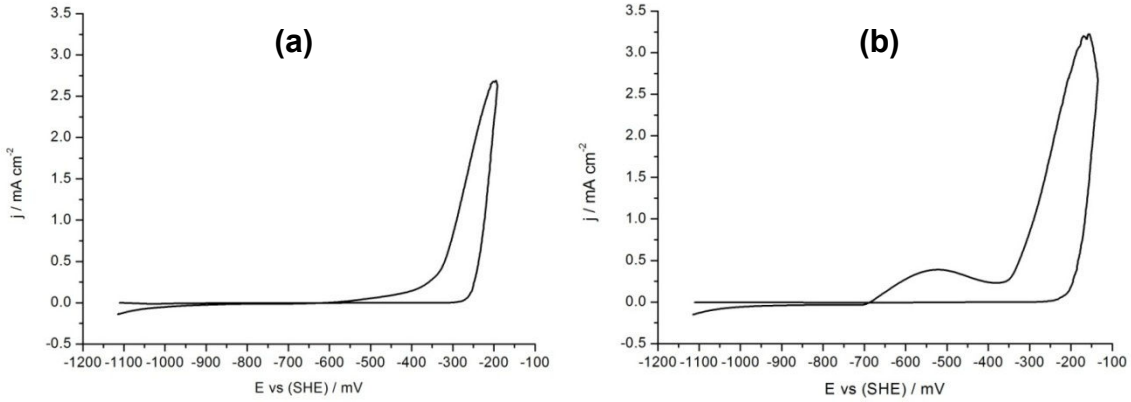


Figura 41: Voltamogramas da liga AA2024 realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 mV.s^{-1} e (b) 10 mV.s^{-1}.

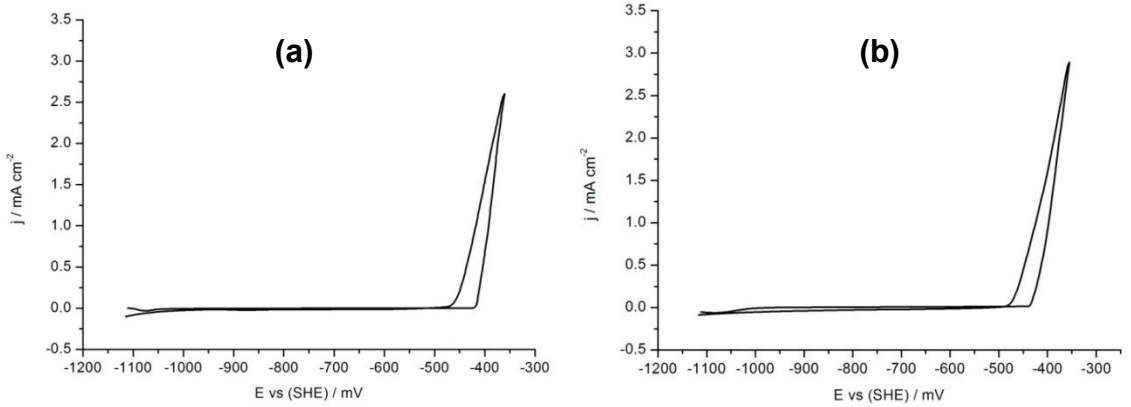


Figura 42: Voltamogramas da liga AA7050 realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 mV.s^{-1} e (b) 10 mV.s^{-1}.

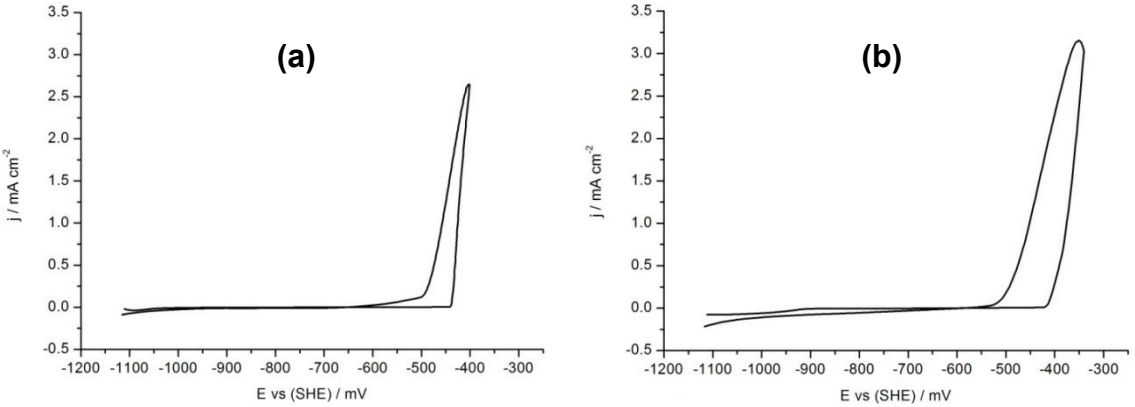


Figura 43: Voltamogramas do corte transversal da solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 mV.s^{-1} e (b) 10 mV.s^{-1}.

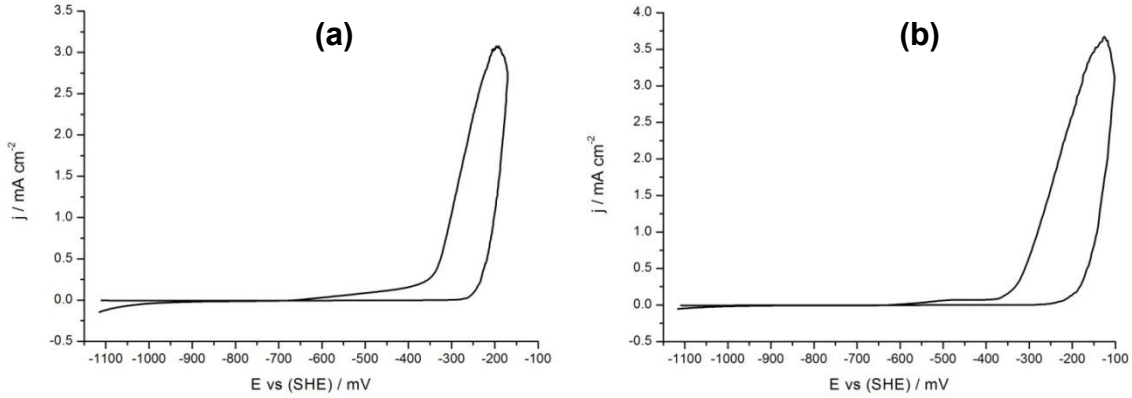


Figura 44: Voltamogramas da camada anodizada longe da solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 mV.s^{-1} e (b) 10 mV.s^{-1}.

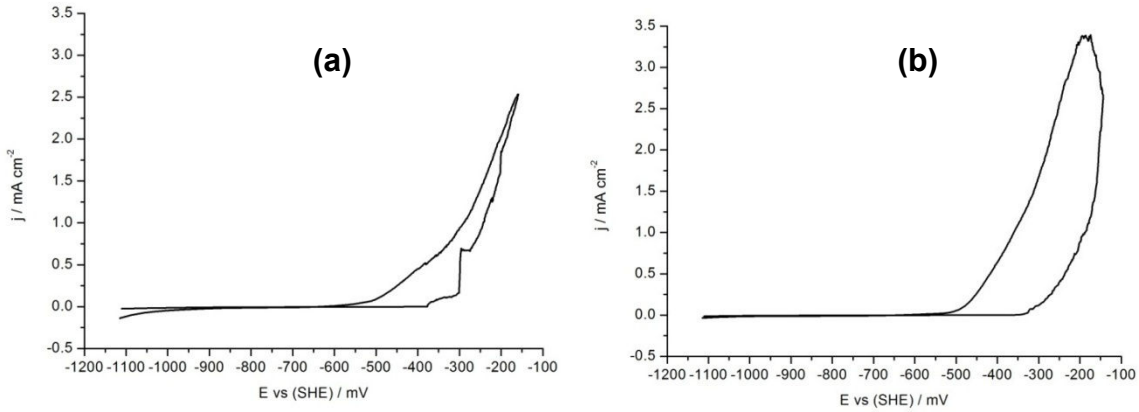


Figura 45: Voltamograma da camada anodizada próximo a solda realizado em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de: (a) 1 mV.s^{-1} e (b) 10 mV.s^{-1}.

APÊNDICE B – Duplicatas potencial de corrosão

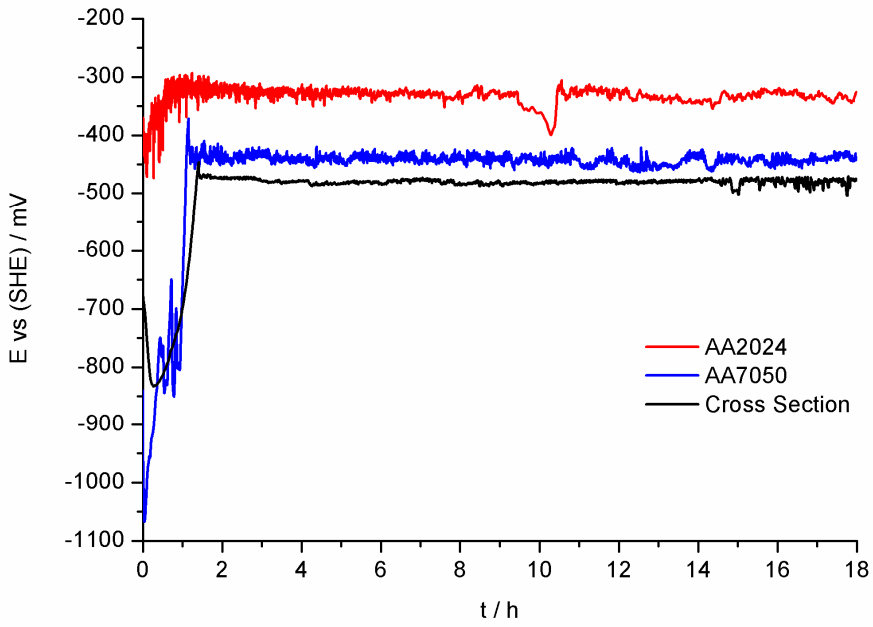


Figura 46: Potencial de corrosão das ligas AA2024 e AA7050 e do corte transversal da junta sobreposta (*cross section*).

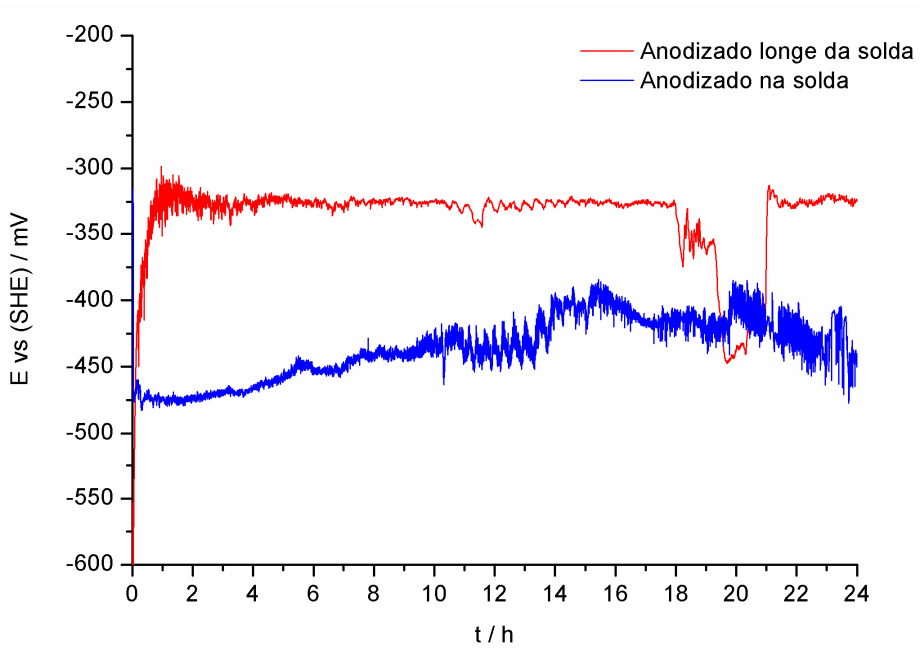


Figura 47: Potencial de corrosão da camada anodizada na liga AA2024 afastada e próxima a solda.