

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

PEDRO ATZ DICK

**ANODIZAÇÃO SULFÚRICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
JUNTA DISSIMILAR ENTRE AS LIGAS AA7050 E AA2024 SOLDADAS
PELO MÉTODO *FRICTION STIR WELDING***

Porto Alegre

2017

PEDRO ATZ DICK

**ANODIZAÇÃO SULFÚRICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
JUNTA DISSIMILAR ENTRE AS LIGAS AA7050 E AA2024 SOLDADAS
PELO MÉTODO *FRICITION STIR WELDING***

**Dissertação submetida ao Programa
de Pós Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais
da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de
Mestre em Engenharia, modalidade
Acadêmica**

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre

2017

PEDRO ATZ DICK

**ANODIZAÇÃO SULFÚRICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
JUNTA DISSIMILAR ENTRE AS LIGAS AA7050 E AA2024 SOLDADAS
PELO MÉTODO *FRICTION STIR WELDING***

Esta dissertação de mestrado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 23/06/2017

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki - USP

Profa. Dra. Jane Zoppas - UFRGS

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild - UFRGS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus avós
Tuiskon Dick e Yeda Dick, pela
inspiração e incentivo durante tantos
anos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, especialmente aos seguintes:

Ao meu orientador, Prof. Luís Frederico Pinheiro Dick, por tudo que me ensinou.

À EMBRAER, pelo fornecimento das amostras utilizadas nesse estudo.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, pelo uso dos equipamentos.

Aos docentes e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

A toda a equipe do grupo Eletrocorr, pela ajuda e pelos bons momentos.

Aos meus pais e aos meus irmãos.

À Carolina, por me alegrar durante esta jornada.

RESUMO

Neste trabalho é estudada a influência de *Friction Stir Welding* (FSW) em um processo subsequente de anodização porosa, avaliando-se o impacto da microestrutura produzida por FSW na espessura, na estrutura e na resistência à corrosão de óxidos anódicos. Um perfil da liga AA7050 foi soldado por FSW a uma chapa da liga AA2024, simulando a junta sobreposta entre reforçadores e revestimento na fuselagem de um avião. Como uma primeira aproximação, a superfície da liga AA7050 em contato com a ferramenta de soldagem foi selecionada para a anodização, por ser o lado que sofre maior modificação microestrutural. A solda foi caracterizada por técnicas de microscopia óptica e eletrônica, distinguindo-se três zonas: zona afetada pelo calor (ZAC), zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e *nugget* (onde ocorre recristalização dinâmica). Medições de dureza Vickers revelaram uma menor dureza na fronteira entre ZTMA e ZAC, provavelmente devido à dissolução de precipitados. Amostras da solda foram anodizadas galvanostaticamente em eletrólito sulfúrico, sendo algumas seladas em água deionizada fervente. A camada de óxido produzida sobre a ZTMA é ainda mais espessa do que sobre o material base e apresenta uma interface plana com o substrato, enquanto no *nugget* a camada de óxido é mais fina e tem interface rugosa. Infere-se que a presença de precipitados endurecedores (como $MgZn_2$) afeta a espessura dos filmes de óxido. Defeitos relacionados à dissolução de precipitados ricos em Cu são encontrados nos filmes de óxido em todas as zonas. A técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET) foi utilizada para testar a resistência à corrosão dos filmes de óxido em eletrólito contendo NaCl, com polarização simultânea acima do potencial de pite. Ocorre corrosão por pite preferencialmente no *nugget* e em sua fronteira com a ZTMA. Por fim, transientes de corrente são calculados para cada pite a partir dos mapas de SVET. Conclui-se que as soldas FSW anodizadas apresentam região localizada de menor resistência à corrosão pelo crescimento heterogêneo da camada anódica, mas alta resistência à corrosão é atingida após selagem. **Palavras-chave: soldagem por fricção linear, anodização, AA2024, AA7050, SVET, corrosão.**

ABSTRACT

In this work, the influence of Friction Stir Welding (FSW) on a posterior porous anodizing process is studied, with emphasis on how the friction stir weld's microstructure affects thickness, structure and corrosion resistance of anodic oxide films. An AA7050 profile was friction stir welded to an AA2024 sheet in order to simulate the assembly of airplane stringers and skin. As a first approach, the AA7050 surface facing the welding tool was selected for anodizing, for it is the side that is most modified. The weld was characterized by optical and electron microscopy techniques, and 3 different zones were distinguished: heat affected zone, thermomechanically affected zone (TMAZ), and the nugget (where dynamic recrystallization occurs). Vickers hardness measurements revealed a lower hardness at the frontier between thermomechanically and heat affected zones, possibly due to dissolution of precipitates. Welded samples were galvanostatically anodized in sulfuric electrolyte and some of them were sealed in boiling deionized water. Micrographs showed that on the TMAZ the anodic oxide is thicker than on the base material and the metal/oxide interface is flat. On the nugget zone, however, the anodic oxide is thinner and more defective, and the metal/oxide interface is rougher. It is inferred that the presence of hardening precipitates (such as $MgZn_2$) affects the thickness of oxide films. Defects related to the dissolution of Cu-rich precipitates were found in the oxide layers on all zones and inferences about how they affect anodization kinetics are drawn. The Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) was used to test the corrosion resistance of anodic oxide layers in NaCl electrolyte. The samples were scanned simultaneously to anodic polarization at a potential higher than the AA7050 alloy's pitting potential. Results showed that pitting happened preferentially on the nugget zone and its frontier with the TMAZ. Finally, pit current transients were calculated from SVET maps. It can be concluded that anodized friction stir welds present a region of diminished corrosion resistance caused by heterogeneous anodic oxide growth, but high corrosion resistance can be achieved after sealing. **Key words: Friction stir welding, Anodizing, AA2024, AA7050, Corrosion.**

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tratamento térmico de endurecimento por precipitação.	16
Figura 2: Estrutura do óxido anódico poroso: a) estrutura de células hexagonais; b) seção transversal e transporte de íons [12].	21
Figura 3: Representação do transiente de potencial de célula em um processo de anodização porosa a corrente constante (galvanostático) e estrutura do óxido em cada etapa. Adaptado de [12].	23
Figura 4: Representação do processo FSW em uma junta de topo. Adaptado de [22].	26
Figura 5: Representação do fluxo vertical de material numa solda FSW de chapas sobrepostas.	27
Figura 6: Seção transversal de um solda FSW de topo e suas regiões. Adaptado de [22].	28
Figura 7: Representação de uma célula para SVET.	31
Figura 8: Representação da soldagem FSW da junta sobreposta 7050-2024. A área tracejada representa a região exposta ao eletrólito ($\approx 1 \text{ cm}^2$) durante as anodizações da solda.	32
Figura 9: Representação de fuselagem com reforçadores e revestimento. Adaptado de [38].	33
Figura 10: Fluxograma experimental seguido. MO: microscopia ótica; MEV: microscopia eletrônica de varredura; VC: voltametria cíclica; CA: cronoamperometria; SVET: técnica de varredura com eletrodo vibratório.	35
Figura 11: Esquema representando a célula usada para anodizar as amostras.	37
Figura 12: Exemplo de célula para ensaios de SVET polarizado.	41

Figura 13: Janela de exposição ao eletrólito e caminho de varredura do microeletrodo numa varredura de SVET.	41
Figura 14: MO de (a) superfície da liga AA7050-T76511, (b) superfície da liga AA2024-T3, (c) seção transversal da solda FSW e (d) vista de topo da solda FSW. Amostras atacadas com reagente Keller.	42
Figura 15: MO e MEV de defeitos na região do <i>nugget</i> na superfície da liga 7050.	44
Figura 16: Micrografias em MEV com detecção de elétrons retroespalhados da liga AA7050 (a) na região do material base e (b) na zona do Nugget.	44
Figura 17: Dureza Vickers medida através da solda FSW sobre a liga 7050 com carga 300 gf.	46
Figura 18: Transientes de potencial de célula durante a anodização da região da solda (FSW) e do material base (MB) da liga 7050. Diagrama externo: primeiros 60 s. Diagrama inserido: tempo total de anodização.	47
Figura 19: Imagens obtidas por MEV (BSE) de seções transversais dos óxidos obtidos por anodização na solda FSW da liga 7050: (a) Material base (MB), (b) Zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e (c) zona do <i>nugget</i> (ZN). d) Vazio parcialmente preenchido relativo à dissolução de Al_7Cu_2Fe . e) Intrusão do óxido em defeitos criados no processo de soldagem na ZN.	49
Figura 20: Espessura do óxido anódico produzido sobre a liga 7050 através da solda FSW. Medições feitas por microscopia ótica na seção transversal a cada 30 μ m.	51
Figura 21: MEV de seções transversais das interfaces metal/óxido após anodização nas regiões (a) metal base, (b) zona termomecanicamente afetada e (c) zona do <i>nugget</i>	52

Figura 22: Voltametrias cíclicas em 0,1M NaCl. (a) Liga 7050 nua e 7050 anodizada (sem selagem). (b) Liga 7050 anodizada e selada.	54
Figura 23: Representação do processo de corrosão por pitting em uma liga de alumínio anodizada.....	55
Figura 24: Cronoamperometrias realizadas 20mV acima do potencial de pite, com amostras da liga 7050 nua, anodizada (7050 A) e anodizada e selada (7050 S).	57
Figura 25: Representação do processo de corrosão por pitting em uma liga de alumínio anodizada e selada.	58
Figura 26: a) MO da solda FSW anodizada na liga 7050 mostrando área exposta à solução (moldura de epóxi) e área varrida (linha tracejada). b) Imagem binária da área varrida em (a). c-f) Mapas sequenciais de densidade de corrente para tempos de exposição de (c) 2h, (d) 2,5h, (e) 3,0h e (f) 3,25. g) MO da mesma amostra após exposição de 3,75h. As varreduras foram feitas sob polarização anódica de -390 mV/SHE, em 0,1M NaCl.....	60
Figura 27: a) Transiente de densidade de corrente global (<i>i</i>) da liga 7050 anodizada durante medições de SVET com polarização anódica. b) Transientes de corrente para pites calculados individualmente dos mapas de SVET.....	62
Figura 28: Densidade de corrente global durante SVET com polarização anódica para uma amostra da solda anodizada (7050 FSW A) e uma anodizada com selagem (7050 FSW S).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de eletrodo padrão a 25°C. Extraído de [1].	17
Tabela 2: Composição química determinada por espectroscopia de emissão ótica (valores percentuais em massa).	33
Tabela 3: Ligas utilizadas e seus tratamentos térmicos.	34
Tabela 4: Potencial de pite da liga AA7050 e potencial usado nas cronoamperometrias e SVET.	39
Tabela 5: Taxa de aumento da densidade de corrente (inclinação) das curvas de cronoamperometria no valor $i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.	58

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

θ	Fase Al_2Cu
η	Fase MgZn_2
BSE	Modo de imagem por elétrons retroespalhados
ECAP	<i>Equal channel angular pressing</i>
EDS	Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia
E_{pite}	Potencial de pite
FSW	<i>Friction Stir Welding</i>
GP	Guinier-Preston
IGC	Corrosão intergranular
MB	Material base
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
S	Fase Al_2CuMg
SHE	<i>Standard hydrogen electrode</i>
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i>
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZTMA	Zona termomecanicamente afetada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 LIGAS DE ALUMÍNIO ENDURECÍVEIS POR TRATAMENTOS TÉRMICOS	15
2.2 CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO	17
2.2.1 Aspectos gerais	17
2.2.2 Liga 2024.....	18
2.2.3 Liga 7050.....	18
2.3 ANODIZAÇÃO.....	20
2.3.1 Aspectos gerais	20
2.3.2 Anodização e microestrutura	23
2.3.3 Selagem.....	24
2.4 FRICTION STIR WELDING	25
2.4.1 Funcionamento e microestrutura	25
2.4.2 FSW e corrosão localizada	28
2.4.3 FSW e Anodização	29
2.5 TÉCNICA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET).....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.2 MÉTODOS	34
3.2.1 Fluxograma experimental	34
3.2.2 Preparação de amostras	35
3.2.3 Anodização sulfúrica e selagem	36
3.2.4 Caracterização microestrutural.....	37
3.2.5 Caracterização eletroquímica	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLDA FSW	42
4.2 TRANSIENTES DE VOLTAGEM NA ANODIZAÇÃO	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS CAMADAS DE ÓXIDO ANÓDICO	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CAMADAS DE ÓXIDO ANÓDICO.....	52
4.4.1 Voltametrias cíclicas.....	52
4.4.2 Cronoamperometrias.....	56
4.4.3 Ensaio de SVET.....	59
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	66

6 CONCLUSÕES.....	69
7 REFERÊNCIAS	70
8 PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DESTE ESTUDO.....	74

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais leves e de alta resistência mecânica nas aplicações aeronáuticas resulta no extenso uso das ligas de alumínio das séries 2xxx e 7xxx em peças da fuselagem, asas e outros componentes de aviões. Apesar de apresentarem boa resistência mecânica, essas ligas oferecem uma baixa resistência à corrosão, fruto das adições de elementos de liga e dos extensos tratamentos de envelhecimento usados no seu endurecimento. Com o objetivo de prolongar a vida destes componentes e, conseqüentemente, diminuir os custos de manutenção, essas ligas normalmente são anodizadas, processo que aumenta consideravelmente sua resistência à corrosão.

Friction Stir Welding (FSW) tem emergido como uma alternativa eficiente na união de peças de alumínio na indústria aeronáutica. Ao contrário da rebiteagem, FSW não introduz concentradores de tensão na estrutura e, por ser um método que não envolve fusão, afeta pouco as propriedades mecânicas das ligas 2xxx e 7xxx. Ainda que as qualidades mecânicas das juntas produzidas por FSW tenham atraído a atenção de pesquisadores nas últimas duas décadas, informações a respeito da influência de FSW na resistência à corrosão ainda são escassas. Além disso, a interação entre FSW e anodização impede o amplo uso da técnica, pois a soldagem de superfícies previamente anodizadas destrói o filme de óxido anódico, deixando zonas suscetíveis à corrosão.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência de FSW num processo subsequente de anodização porosa, avaliando-se o impacto da microestrutura produzida por FSW na espessura, na morfologia e na resistência à corrosão de óxidos anódicos ¹.

¹ O termo “óxido anódico” é usado neste trabalho para se referir aos filmes de óxido obtidos por anodização, diferentes daqueles obtidos por oxidação em alta temperatura

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de alumínio endurecíveis por tratamentos térmicos

As ligas de alumínio têm sua utilização ampla em diversos segmentos industriais, desde a fabricação de utensílios domésticos até componentes de alta sollicitação mecânica na indústria automobilística e aeroespacial. A diversidade de aplicações das ligas de alumínio é consequência da sua versatilidade, uma vez que, através da escolha de adições de elementos de liga, tratamentos térmicos e processos de fabricação, pode-se atingir uma extensa faixa de propriedades mecânicas. Em aplicações estruturais na indústria aeroespacial, deseja-se componentes de alta resistência mecânica e pouco peso, o que torna as ligas de alumínio bem adequadas, pois podem chegar a atingir uma razão resistência mecânica/peso superior à de alguns tipos de aços.[1]

A alta resistência mecânica das ligas de alumínio é normalmente atingida por meio de tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação. De forma geral, estes tratamentos são constituídos de três etapas: solubilização, têmpera e envelhecimento (ou precipitação), conforme representado na Figura 1. Na etapa de solubilização, a liga é aquecida até uma temperatura próxima da temperatura de fusão (evitando-se que haja fusão parcial), para que os elementos de liga responsáveis pelo endurecimento sejam dissolvidos. Feito isso, resfria-se a liga rapidamente (têmpera), de forma que as limitações cinéticas impeçam a difusão dos elementos de liga para a formação de novas fases estáveis à temperatura ambiente. Por último, a liga é aquecida e mantida a temperatura controlada por tempo pré-determinado, possibilitando a formação de precipitados endurecedores dispersos. Em alguns casos, o envelhecimento ocorre à temperatura ambiente, não sendo necessário aquecimento.

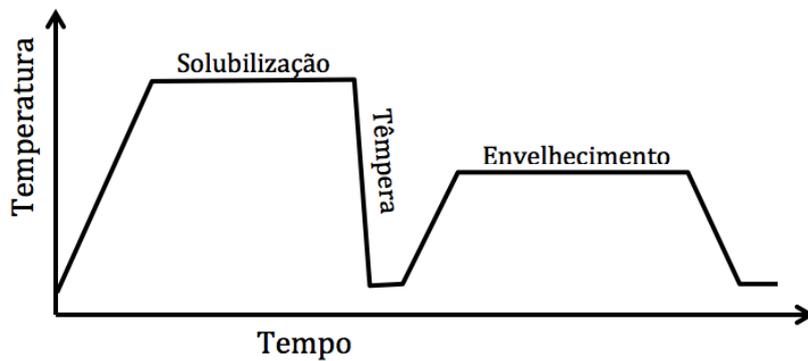


Figura 1: Tratamento térmico de endurecimento por precipitação.

Entre as ligas de alumínio comerciais, são consideradas endurecíveis por tratamento térmico as das séries AA2xxx² (ligas Al-Cu com possíveis adições de Mg e Si), AA6xxx (ligas Al-Mg-Si) e AA7xxx (Al-Zn com adições de Cu e Mg). Essas ligas, normalmente utilizadas na forma de chapas e perfis, são baseadas em sistemas cujos elementos solutos tem sua solubilidade significativamente diminuída com a diminuição da temperatura, entre a temperatura de fusão e a temperatura ambiente. Isso permite a precipitação de zonas de Guinier-Preston (zonas GP) e novas fases, como precipitados coerentes e semi-coerentes finamente distribuídos na etapa de envelhecimento, que limitam o deslocamento de discordâncias e, por conseguinte, provocam endurecimento da liga [2].

A microestrutura final é, todavia, sensível a altas temperaturas. Dependendo da temperatura a que essas ligas são submetidas, o arranjo de precipitados pode ser alterado por processos de dissolução, coalescimento ou mesmo transformação das fases secundárias para outras mais estáveis. Isso provocaria perda de resistência mecânica, o que é indesejável para as aplicações a que essas ligas são destinadas. Por isso e pela pobre microestrutura produzida na solidificação, técnicas comuns de soldagem, que envolvem fusão dos metais-base, são contraindicadas para ligas tratadas termicamente. Assim, torna-se necessário o uso de outras tecnologias de união como, por exemplo, a rebiteagem.

² O termo "AA" identifica a nomenclatura dada pela *Aluminum Association* às ligas de alumínio. No entanto, para fins de simplificação, esta parte do nome será frequentemente suprimida nesse estudo. Todas as ligas mencionadas pertencem a esse sistema de nomenclatura.

2.2 Corrosão das ligas de alumínio

2.2.1 Aspectos gerais

Considerando apenas os aspectos eletrodinâmicos, pode-se dizer que o alumínio é um metal extremamente reativo: como observado na Tabela 1, o alumínio apresenta um potencial de redução padrão de -1,66 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). No entanto, quando exposto à atmosfera, um filme de óxi-hidróxido fortemente aderido à superfície do alumínio protege-o da corrosão, fenômeno conhecido como passivação. A excelente resistência à corrosão do alumínio está atrelada à estabilidade desse óxido, que, a temperatura ambiente, possui cerca de 5 nm de espessura e é praticamente insolúvel em soluções de pH 4 a 9. Em ambientes onde o filme passivo é solúvel, o alumínio sofrerá corrosão uniforme. [1] Como esses ambientes não são comuns em aplicações aeronáuticas, esse fenômeno não será discutido neste trabalho.

Tabela 1: Potenciais de eletrodo padrão a 25°C. Extraído de [1].

Reação de eletrodo	Potencial padrão vs. SHE (V)
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37

Pode-se observar na Tabela 1 que os elementos tipicamente utilizados nas ligas 2xxx e 7xxx tem comportamento eletroquímico bastante diferente do Al. Com a precipitação desses elementos e a formação de fases secundárias durante o envelhecimento, criam-se zonas mais nobres (no caso de precipitados ricos em Cu) ou menos nobres (precipitados ricos em Mg) do que a matriz de Al. Consequentemente, criam-se pares galvânicos locais que dão origem a fenômenos de corrosão localizada, como corrosão por pite e corrosão intergranular (IGC).

2.2.2 Liga 2024

A liga 2024 pode ser considerada uma das ligas mais importantes da série 2xxx encontradas no mercado, devido ao seu vasto emprego na fabricação de asas e no revestimento da fuselagem de aviões. Tendo como principais elementos de liga Cu ($\approx 4,5\%$ wt.) e Mg ($\approx 1,5\%$ wt.), a liga 2024 apresenta alta resistência mecânica, boa tenacidade à fratura e excelente resistência à fadiga.

Segundo Baek e Frankel [3], a corrosão da liga 2024 depende fortemente da atividade catódica de precipitados ricos em Cu, como as fases θ (Al_2Cu), S (Al_2CuMg) e partículas de composição variável contendo Al, Cu, Mn e Fe. Precipitados ricos em Cu (como θ) atuam como cátodos para a redução de oxigênio, enquanto a fase S (mais ativa) e a matriz de alumínio são o ânodo. Isso provoca alcalinização local próximo aos precipitados, resultando em dissolução da matriz de Al e depleção de Mg nas partículas da fase S [4]. Eventualmente, as partículas S (agora pobres em Mg) passam a atuar como cátodos, dando continuidade ao processo de entrincheiramento ao redor dos precipitados. Segundo Blanc et al. [5], a nucleação de pites ocorre preferencialmente nestes locais e, estando os precipitados distribuídos ao longo de contornos de grão, observa-se corrosão intergranular (IGC).

De forma geral, pode-se dizer que, com o aumento da resistência da liga 2024 (envelhecimento mais longo), ocorre uma diminuição da resistência à corrosão, devido à maior precipitação de partículas ricas em cobre [6]. Por isso, as chapas da liga 2024 utilizadas na indústria aeronáutica normalmente recebem algum método de acabamento como anodização, pintura, *cladding*, ou uma combinação destes.

2.2.3 Liga 7050

A liga 7050 tem como principais elementos de liga Zn (5,7-6,7 %wt.), Mg (1,9-2,6 %wt.) e Cu (2,0-2,6 %wt.) e é frequentemente empregada na fabricação de componentes estruturais na indústria aeronáutica,

especialmente em reforçadores da fuselagem de aviões [2]. Suas boas propriedades mecânicas são provenientes da precipitação de zonas GP que evoluem para $MgZn_2$ (e, dependendo da composição química, fases θ e S) em tamanhos nanométricos (1-100 nm) [7]. No entanto, a presença de elementos de liga e impurezas como ferro e silício é responsável pela ocorrência de muitas outras fases intermetálicas, como Al_7Cu_2Fe , $Al_{23}CuFe_4$, Mg_2Si , Al_3Fe e Al_6Fe , de acordo com a composição da liga [8].

O mecanismo de corrosão da liga 7050 em meios contendo cloreto é similar ao da liga 2024. O estágio inicial do processo inclui dissolução preferencial de Mg em partículas da fase S, deixando-as mais ricas em Cu e deslocando o potencial dessas partículas para valores mais catódicos que a matriz circundante, que passa a sofrer dissolução, como na liga 2024. O mesmo comportamento catódico é atribuído ao precipitado Al_7Cu_2Fe , que se forma em altas temperaturas e não é muito afetado no envelhecimento. [9]

Além da corrosão-exfoliação e da corrosão por pites, a corrosão intergranular é uma preocupação frequente na utilização da liga 7050. Devido à grande quantidade de elementos de liga, é formada uma rede de precipitados uniformemente distribuídos nos contornos de grão durante o envelhecimento, com respectivas zonas livres de precipitados (ZLP). Segundo Song et al. [10], esse efeito pode ser diminuído com o superenvelhecimento da liga (envelhecimento além do estado de maior dureza), que faz com que os precipitados de contorno de grão se tornem mais grosseiros e irregularmente distribuídos. O superenvelhecimento também aumenta a tenacidade à fratura da liga 7050.

Devido à suscetibilidade das ligas 2024 e 7050 a fenômenos de corrosão localizada, as chapas e perfis dessas ligas necessitam revestimentos protetores contra a corrosão. Entre os métodos de proteção mais comuns e eficientes está a anodização.

2.3 Anodização

2.3.1 Aspectos gerais

Anodização é um método eletroquímico através do qual se oxida a superfície do alumínio em meio aquoso, obtendo-se uma camada de óxido mais espessa que aquela formada naturalmente e, dessa forma, aumentando a resistência à corrosão. O processo foi batizado como anodização porque o metal a ser oxidado constitui o ânodo em uma célula eletrolítica. Enquanto no cátodo (normalmente de alumínio ou chumbo) ocorre evolução de hidrogênio, no ânodo ocorre a oxidação do alumínio, formando um filme de óxido-hidróxido aderido à superfície do metal [11].

De forma geral, o óxido anódico formado pode apresentar duas diferentes morfologias dependendo, principalmente, do eletrólito utilizado. Um filme anódico compacto e livre de poros, também conhecido como filme barreira, pode ser formado em eletrólitos neutros (pH 5 – 7), tais como soluções de borato, oxalato, citrato, fosfato, etc., nas quais o óxido é praticamente insolúvel. Enquanto isso, um filme anódico poroso pode ser produzido em eletrólitos mais ácidos, como soluções de ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico, crômico, tartárico, etc., nas quais o óxido anódico é parcialmente solúvel [12].

Assim, a estrutura dos filmes porosos consiste de uma fina camada barreira (até dezenas de nanômetros) adjacente à interface metal/óxido e uma camada externa porosa, muita mais grossa (até dezenas de micrometros). A estrutura porosa consiste de poros cilíndricos normais à superfície do substrato metálico, empacotados hexagonalmente, como pode ser observado na Figura 2. A espessura da camada barreira, o espaçamento entre poros e o diâmetro dos poros dependem dos parâmetros de processo utilizados [13]. No crescimento da camada porosa, o óxido se forma na interface metal/óxido através da migração de íons O^{2-} e OH^- provenientes da solução através da camada barreira, motivada pelo forte campo elétrico no fundo dos poros. Paralelamente, quantidades significativas de íons Al^{3+}

migram no sentido oposto, sendo ejetados pelos poros para a solução (Fig. 2b) [12].

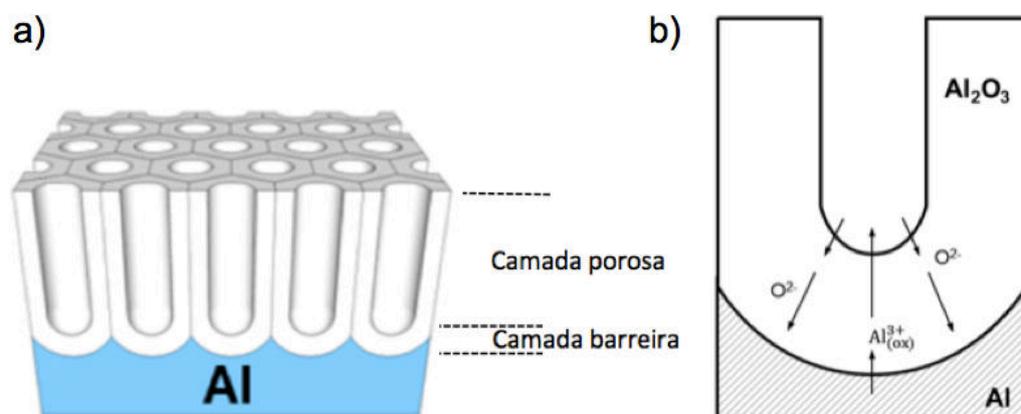


Figura 2: Estrutura do óxido anódico poroso: a) estrutura de células hexagonais; b) seção transversal e transporte de íons [12].

A anodização porosa do alumínio em particular tem uso considerável na atividade industrial, devido às suas extensas aplicações práticas. Muitas propriedades de engenharia desejáveis, tais como alta dureza, resistência à corrosão e resistência à abrasão podem ser obtidas com o uso de eletrólitos ácidos. Além disso, devido à sua alta porosidade, o óxido produzido na superfície serve como uma base de boa adesão para processos subsequentes de eletrodeposição, pintura e coloração decorativa semi-permanente [11].

Admite-se que os filmes formados em ácido sulfúrico são levemente não estequiométricos, possuindo um excesso de alumínio, que tende a diminuir com o aumento da espessura do filme. Além disso, os filmes contêm quantidades consideráveis de enxofre proveniente do eletrólito e um pouco de água. O óxido pode ser amorfo ou conter $\gamma-Al_2O_3$ e/ou $\gamma'-Al_2O_3$, dependendo dos parâmetros de processo. A $\gamma-Al_2O_3$ é uma forma cristalina cúbica de face centrada da alumina muito semelhante à $\gamma'-Al_2O_3$, sua versão menos ordenada. O aumento da tensão utilizada e da temperatura de anodização e o uso de soluções diluídas favorecem a cristalinidade do óxido [13, 14].

Durante o processo de anodização, pode-se aplicar carga entre os eletrodos em regime potencioestático (potencial de célula constante) ou galvanostático (corrente constante), ou ainda uma combinação dos dois métodos. O método galvanostático é o mais amplamente utilizado em eletrólitos sulfúricos e, por isso, receberá mais atenção neste estudo [15]. A Figura 3 mostra um exemplo da evolução do potencial de célula ao longo de uma anodização galvanostática, que pode ser dividida em quatro etapas:

I) Formação da camada barreira – o óxido originalmente existente sobre o alumínio cresce como uma camada barreira compacta, acompanhado de crescimento linear do potencial de célula.

II) Nucleação dos primeiros poros – imperfeições superficiais dão origem aos primeiros poros na camada, fazendo com que o potencial de célula desvie da linearidade.

III) Estabilização da estrutura porosa – a nucleação generalizada de poros transforma o filme anteriormente compacto em uma camada porosa, com uma fina camada barreira (na ordem de 10 nm de espessura) no fundo dos poros, estabilizando o potencial de célula.

IV) Crescimento da camada porosa – a anodização prossegue pelo espessamento da camada porosa. O potencial de célula, atribuído à resistência elétrica da camada barreira, permanece constante, a menos que haja modificações na camada barreira ou alteração do transporte de espécies através dos poros [12].

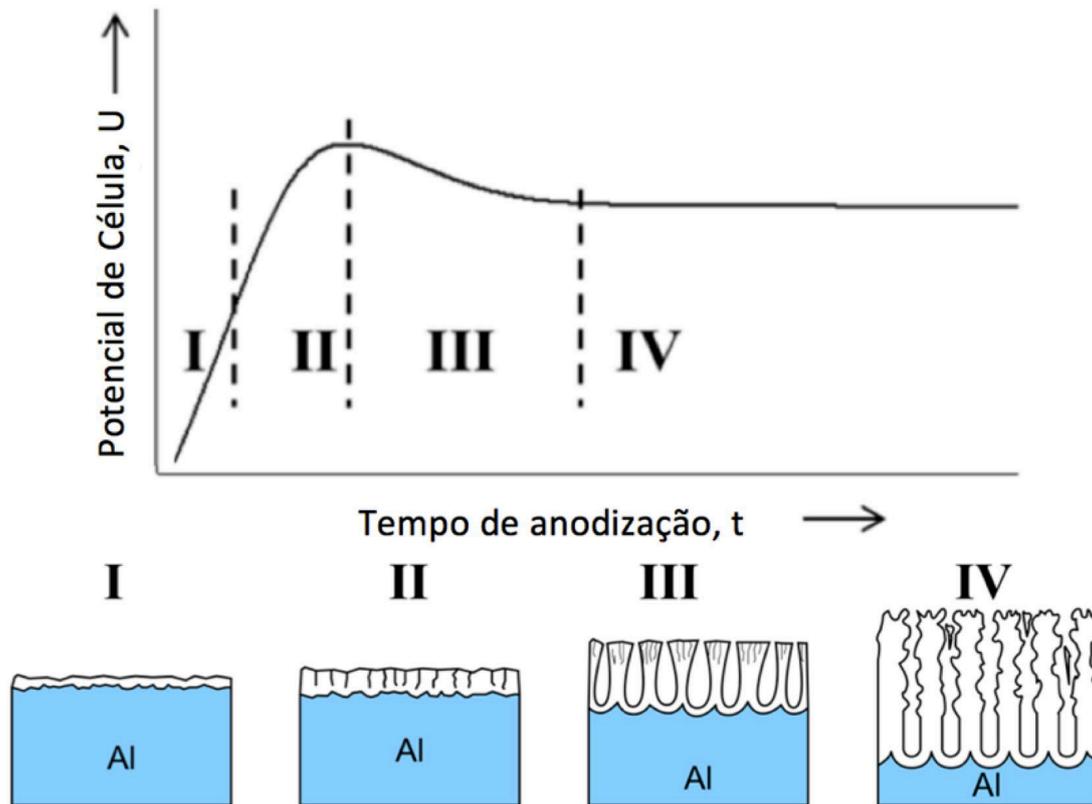


Figura 3: Representação do transiente de potencial de célula em um processo de anodização porosa a corrente constante (galvanostático) e estrutura do óxido em cada etapa. Adaptado de [12].

2.3.2 Anodização e microestrutura

Quando a anodização é realizada em alumínio puro, obtém-se a clássica estrutura porosa com células hexagonais bem ordenadas. No entanto, quando um substrato de alta liga é empregado, as propriedades do óxido anódico não são mais as mesmas e a ocorrência de defeitos é observada como resultado dos precipitados intermetálicos existentes. Fratila-Apachitei et al. [16] reportaram que partículas da fase θ (Al_2Cu) são rapidamente dissolvidas na interface metal-óxido durante anodização sulfúrica de uma liga AlSi10Cu3 , por causa de sua solubilidade no meio ácido, deixando vazios no óxido. Por outro lado, é relatado que partículas Al-Si e Al-Si-Fe tem seu entorno preferencialmente oxidado, permanecendo aprisionadas no camada de óxido anódico resultante.[17] Saenz de Miera et al. [18] mostraram que partículas contendo Al-Cu-Mg foram removidas da

superfície da liga 7075-T6 pela anodização em ácido sulfúrico, enquanto partículas contendo Al-Cu-Fe permaneceram na superfície da camada de óxido. Em geral, maiores quantidades de elementos de liga podem causar defeitos no óxido anódico, o que resulta em perda de propriedades mecânicas e diminuição da resistência à corrosão.

A presença de elementos de liga em solução sólida também tem influência sobre a formação de filmes com composição não uniforme na interface com o substrato e estruturas de poros irregularmente direcionados [19]. Segundo estudos de Zhou et al. [20] e Iglesias-Rubianes et al. [21], na anodização de ligas Al-Cu, cria-se uma fina camada (até 2 nm) enriquecida em Cu logo abaixo da interface metal-óxido. O óxido anódico resultante é dopado com Cu, o que catalisa a formação de O_2 no ânodo durante a anodização, causando destacamento do filme e trincas e obtendo-se um filme final grosseiro.

2.3.3 Selagem

Quando a anodização é empregada para a proteção contra a corrosão, as peças normalmente são submetidas a um processo de selagem posterior à anodização. A selagem tem como objetivo o fechamento dos poros na superfície da camada de óxido produzida na anodização, obtendo-se uma estrutura densa e espessa de resistência à corrosão ainda maior [11].

O tipo mais comum de selagem se dá pela imersão das peças anodizadas em água deionizada fervente (ou acima de 96°C) por cerca de 30 minutos. O fenômeno principal é o bloqueio dos poros devido à transformação de Al_2O_3 amorfa ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcristalinas em boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$), uma fase bem menos densa. Ou seja, através da hidratação ocorre um aumento de volume do óxido, fechando os poros. Após a selagem, a resistência à corrosão do filme anódico é elevada consideravelmente. Nos casos onde se deseja fazer coloração do filme anódico, é aconselhável fazê-la antes da selagem, pois o filme selado é incapaz de absorver corantes orgânicos [14].

2.4 Friction Stir Welding

2.4.1 Funcionamento e microestrutura

A dificuldade em se fazer soldas de alta resistência mecânica, à fratura e à fadiga em ligas de alumínio aeroespaciais, tais como as series 2xxx e 7xxx de alta liga, inviabilizou durante muito tempo o uso de juntas soldadas em estruturas na indústria aeronáutica. Essas ligas de alumínio eram geralmente classificadas como não soldáveis devido à pobre microestrutura formada na solidificação e à presença de porosidades na zona de fusão. Além disso, a perda das propriedades mecânicas em relação aos metais-base é significativa, pois produz-se largas zonas afetadas pelo calor em ligas originalmente endurecidas por precipitação, tornando os processos de soldagem convencionais inviáveis [22].

Friction Stir Welding (FSW) é um processo de soldagem desenvolvido por *The Welding Institute* no Reino Unido em 1991 como um método de junção em estado sólido, sendo vastamente aplicado em ligas de alumínio [23]. Basicamente uma ferramenta rotativa não consumível com uma estrutura de "pino e ombro" é inserida sobre as bordas em contato das chapas a serem unidas, transversalmente ao longo da linha de junção. A ferramenta executa duas funções primárias: o aquecimento das peças e o movimento de material, a fim de produzir a junta. O calor é gerado pela combinação do movimento de fricção entre a ferramenta e as peças a serem soldadas e a deformação plástica do metal base. Esse calor localizado amacia o material (reduz a tensão de escoamento) e uma combinação dos movimentos de translação e rotação da ferramenta carrega material ao redor do pino. O movimento de rotação da ferramenta permite classificar a região da solda em duas metades: o lado de avanço, onde material é deformado no mesmo sentido da translação da ferramenta, e o lado de recuo, onde o material é deformado no sentido oposto. A Figura 4 ilustra o funcionamento do processo. Conforme o material é revolvido pela ferramenta, produz-se uma junta em estado sólido, isto é, em temperaturas abaixo do ponto de

fusão do material base. FSW é aplicável a diversos tipos de juntas entre chapas, sendo mais frequentes as de topo e as sobrepostas, logo seguidas das juntas “T” [24].

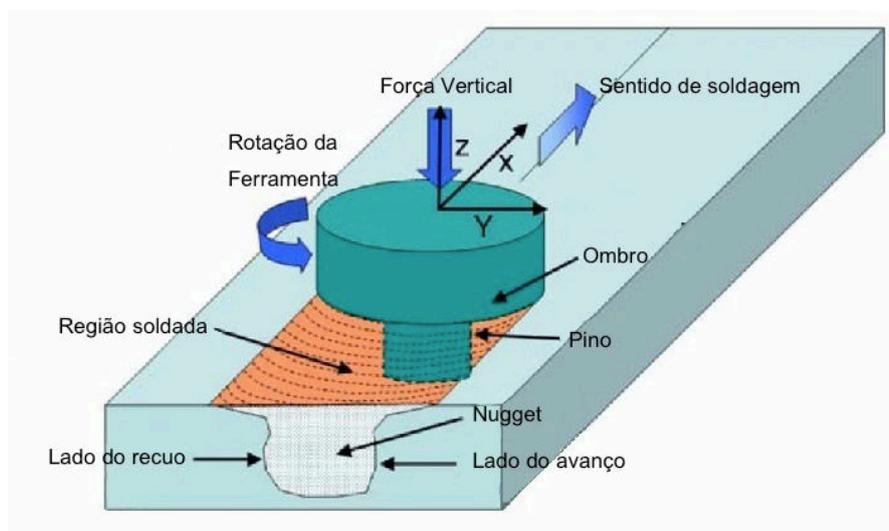


Figura 4: Representação do processo FSW em uma junta de topo. Adaptado de [22].

O movimento de material pode ser bem complexo e varia em função da geometria da ferramenta usada. Através de métodos experimentais de observação do fluxo de material na região da solda, como a *Marker Insert Technique* [25, 26], pode-se verificar algumas características comuns à maioria das juntas soldadas por FSW. O fluxo de material não é simétrico em relação ao centro do cordão de solda. No interior da chapa, o material é sempre transportado em volta do pino para posições atrás daquelas que ocupava inicialmente, considerando o lado da frente aquele voltado para o sentido de translação da ferramenta. A rotação circular de material horizontalmente, ou seja, a mistura simétrica de material, ocorre apenas na superfície em contato com a região do ombro, onde material é movido em sentido horário do lado de recuo para o lado de avanço, havendo então um pouco de material transportado para regiões a frente daquelas ocupadas anteriormente [25].

Durante a soldagem há também fluxo vertical de material, o que possibilita a soldagem de chapas sobrepostas. O material é empurrado para baixo no lado de avanço e movido para cima no lado de recuo, formando um movimento horário (ou anti-horário, se observado pelo lado oposto) em volta

do eixo longitudinal da solda, como exibido na Figura 5.

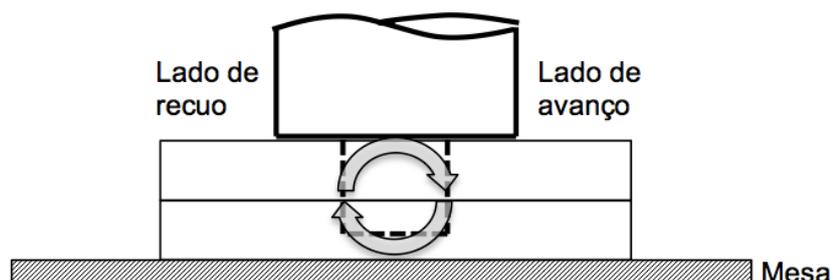


Figura 5: Representação do fluxo vertical de material numa solda FSW de chapas sobrepostas.

A intensa deformação plástica e a exposição a altas temperaturas na zona revolvida pela ferramenta resulta em alterações microestruturais significativas. A microestrutura final pode ser classificada em três zonas distintas, ilustradas na Figura 6:

Nugget: é a zona mais ao centro, também chamada de zona de recristalização dinâmica. Essa região é composta por finos grãos recristalizados equiaxiais e sua interface com as regiões adjacentes é difusa no lado de recuo, mas bastante definida no lado de avanço. Essa zona é submetida a temperaturas de 400–550°C, havendo não só dissolução, mas também crescimento de precipitados. A razão entre esses dois fenômenos depende das ligas soldadas e dos parâmetros de processo.

Zona Termomecanicamente Afetada (ZTMA): é uma região de transição entre o material base e a zona do *nugget*, onde os grãos do metal base foram deformados ao redor do *nugget* sem haver recristalização. Ocorre dissolução de alguns precipitados e alta densidade de subcontornos de grão.

Zona Afetada pelo Calor (ZAC): Essa região não sofre deformação plástica, mas é submetida a temperaturas de até 250°C. A estrutura dos grãos é a mesma do material base e não há diferença significativa na densidade de subcontornos de grão, mas pode haver crescimento dos precipitados endurecedores e crescimento de zonas livres de precipitados.

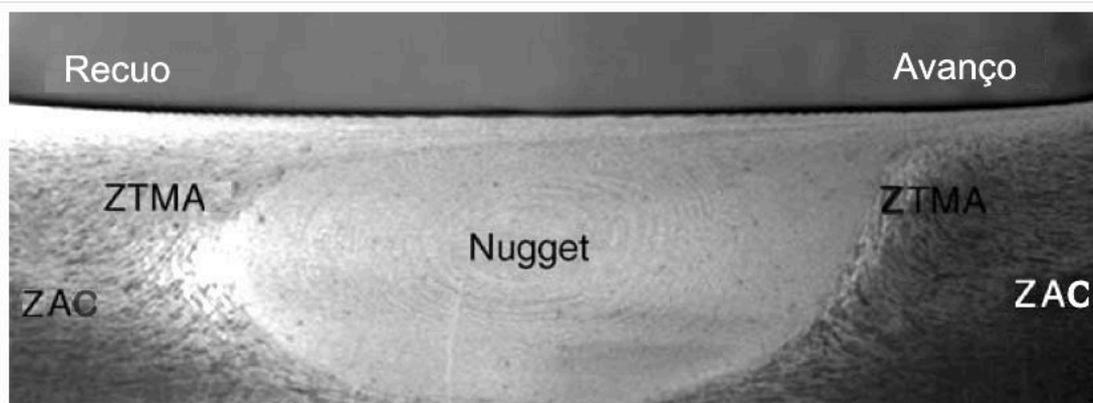


Figura 6: Seção transversal de um solda FSW de topo e suas regiões. Adaptado de [22].

2.4.2 FSW e corrosão localizada

A transformação microestrutural realizada por FSW tem efeito também na resistência à corrosão da região da solda. Frankel e Xia estudaram a corrosão de soldas FSW em uma liga de Al 5454 e observaram a ocorrência de corrosão por pit na ZAC, bem como certa suscetibilidade à corrosão sob tensão (SCC) em soluções contendo cloreto [27]. Similarmente, Bousquet et al. reportaram que a ZAC numa liga 2024-T3 soldada por FSW foi a zona mais sensível à corrosão localizada, sofrendo pites sobre precipitados grosseiros e corrosão intergranular (IGC) em contornos de grão ricos em precipitados S (Al_2CuMg) e S' (Al_2CuMg semi-coerente) [28].

No entanto, estudos de Corral et al. com soldas FSW de ligas 2024 e 2195 revelaram potenciais de corrosão por pites muito próximos aos dos metais base em soluções contendo Cl^- [29]. Investigações de Lumsden et al., Hannour et al. e Paglia et al. demonstraram que soldas FSW nas ligas 7075, 7010, 2024 e 7050 eram mais suscetíveis a IGC do que seus materiais base, principalmente na ZAC e nas bordas da ZTMA [30-32]. Por outro lado, Biallas et al. e Paglia et al. encontraram evidências de corrosão preferencial na ZTMA para uma liga 2024-T3 e na interface ZTMA–*nugget* para uma liga 7050-T7451, em potenciais bastante inferiores aos dos metais base [32, 33].

De forma geral, pode-se afirmar que as regiões mais quentes da ZAC são as mais suscetíveis à corrosão intergranular e tem os menores potenciais de pite, seguidas pelo *nugget*. Segundo relatos experimentais, isso ocorre devido ao empobrecimento em Cu nas regiões de contorno de grão, bem como devido ao aumento de zonas livres de precipitados e ocorrência de precipitados intergranulares grosseiros na ZAC [30]. Todavia, como os estudos realizados indicam, a resistência à corrosão nas soldas FSW varia bastante e é dependente dos parâmetros de processo, da agressividade do ambiente de exposição e, principalmente, das ligas utilizadas [22]. Pode-se afirmar que soldas FSW são zonas de resistência à corrosão diminuída em relação aos metais base e, portanto, é necessário aplicar um método de proteção à corrosão.

2.4.3 FSW e Anodização

Como explicado nas seções 2.2 e 2.3, a resistência à corrosão das ligas 2xxx e 7xxx é reduzida, devido aos tratamentos térmicos e elementos de liga empregados e, conseqüentemente, essas ligas necessitam ser anodizadas. No entanto, a interação entre FSW e anodização é pouco conhecida, permanecendo como impedimento ao amplo uso da técnica FSW na indústria aeronáutica. Evidentemente, a soldagem por FSW de peças previamente anodizadas destrói o óxido produzido pela anodização nas regiões soldadas. Isso faz com que a região da solda fique desprotegida, o que é extremamente indesejável, considerando que essa região é ainda mais suscetível à corrosão localizada que os metais base (ver seção 2.4.2) [34].

A anodização após FSW é a única alternativa para a proteção das soldas sem a realização de processos adicionais. No entanto, não se sabe como o processo de anodização pode responder à modificação microestrutural na região da solda. De acordo com pesquisa bibliográfica do autor, até o início deste estudo não havia informações disponíveis quanto à anodização de juntas FSW. Em setembro de 2015, Donatus, Thompson e Zhou [35] publicaram um estudo que avaliou a morfologia de camadas de

óxido produzidas sobre juntas FSW de topo dissimilares entre as ligas 5083 e 6082, verificando que a espessura final da camada de óxido é menor na região do *nugget*. No entanto, não foi estudada a resistência à corrosão da camada formada ou a resposta do óxido à selagem e dúvidas permanecem quanto à irregularidade na espessura dos óxidos obtidos. Desde então, o presente estudo forneceu a única publicação a respeito desse assunto [36].

2.5 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

A Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (*Scanning Vibrating Electrode Technique* - SVET) é uma técnica eletroquímica que permite conhecer intensidades de correntes locais em superfícies metálicas ativas imersas em um eletrólito conhecido. A técnica baseia-se na medição de pequenas variações de potencial que existem devido aos fluxos de correntes iônicas provocadas pelas reações que ocorrem em uma superfície ativa [37].

Ao se criarem condições para que a concentração dos íons varie na solução (fontes de íons, tal como os eletrodos positivo e negativo numa eletrólise ou zonas catódicas e anódicas numa superfície), criam-se gradientes iônicos, associados aos quais se estabelecem gradientes de potencial, ou seja, campos elétricos que forçam o sistema para o equilíbrio. Numa superfície em que ocorre corrosão há zonas onde ocorre oxidação (anódicas) e zonas onde ocorre redução (cátodicas), com diferentes dimensões e velocidades de reação. Em cada uma dessas zonas são liberados íons que se dispõem na solução de acordo com as áreas respectivas e com a reação que ali ocorre. Devido à alta precisão da localização das medições de corrente obtidas por SVET, essas zonas podem ser distinguidas e associadas a diferentes irregularidades macro ou microestruturais na liga estudada, montando-se um mapa de correntes da superfície analisada.

A SVET consiste de um conjunto de eletrodos, um funcionando como referência e outro funcionando como indicador, o que permite que se faça medições de potencial. Para que se tenha resolução espacial suficiente, usa-se um microeletrodo (5-20 μm) como eletrodo indicador (figura 7). Quando o

eletrodo indicador vibra, a diferença de potencial medida entre diferentes pontos é convertida em densidade de corrente fazendo-se uso da Lei de Ohm, conforme definido por uma calibração prévia do sistema.

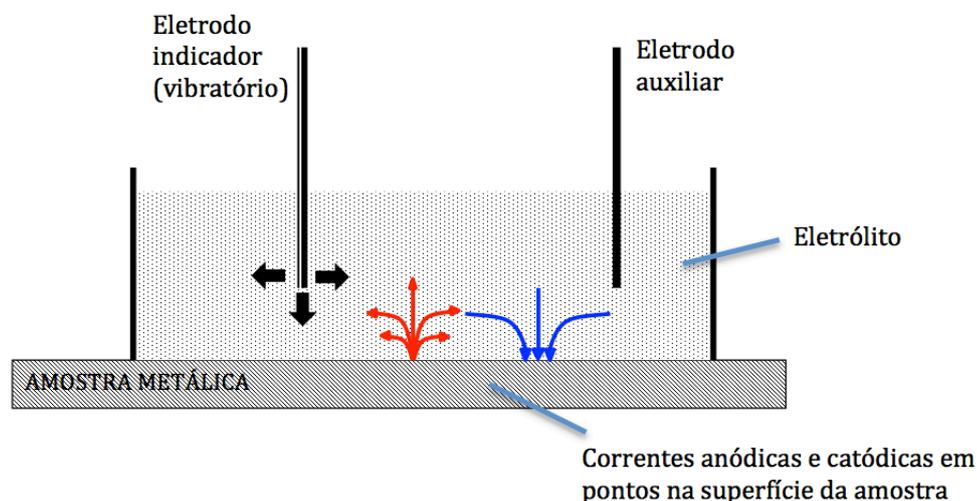


Figura 7: Representação de uma célula para SVET.

A SVET pode ser utilizada como uma ferramenta para atribuir diferentes comportamentos corrosivos às zonas de uma solda. Fazendo-se uma sequência de varreduras, pode-se caracterizar a evolução da corrosão quantitativamente e com resolução espacial da superfície. O grupo Eletrocorr já utilizou essa técnica para a caracterização da corrosão de soldas FSW nuas [34]. No presente trabalho, essa técnica é empregada para avaliar a resistência à corrosão do óxido produzido por anodização nas diferentes regiões da solda FSW.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado neste estudo consiste de uma junta sobreposta dissimilar das ligas AA2024-T3 e AA7050-T76511 soldadas por FSW. Mais especificamente, um perfil “L” extrudado da liga AA7050-T76511 foi soldado sobre uma chapa plana da liga AA2024-T3, ambos possuindo um espessura de 1,3 mm. Durante o processo de soldagem, a liga 7050 estava em contato com a ferramenta de soldagem, enquanto a liga 2024 estava em contato com a mesa. A soldagem, representada na Figura 8, foi realizada com uma velocidade de avanço da ferramenta de 960 mm/min e uma velocidade de rotação de 1700 rotações por minuto.

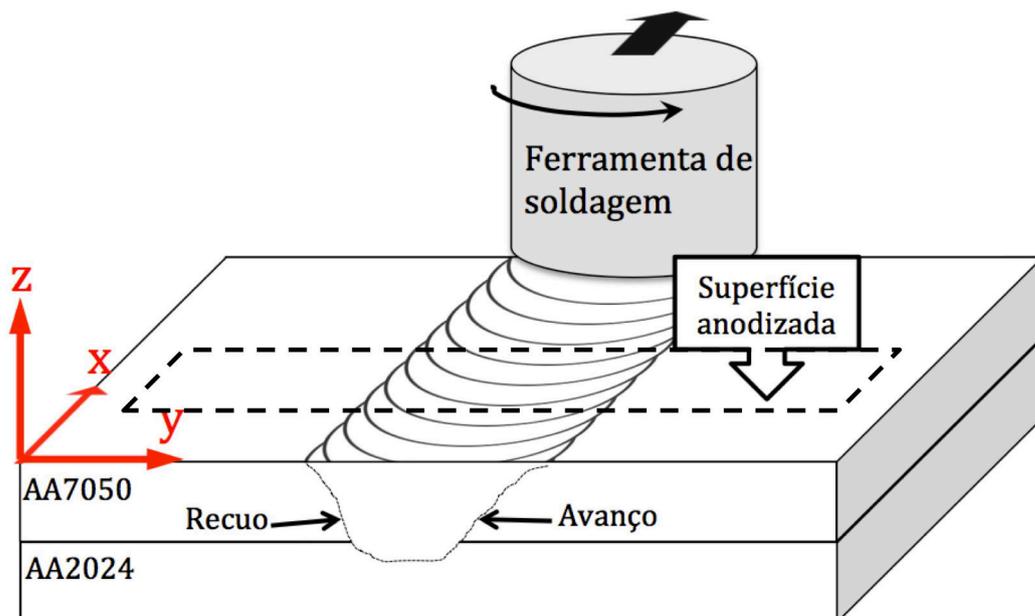


Figura 8: Representação da soldagem FSW da junta sobreposta 7050-2024. A área tracejada representa a região exposta ao eletrólito ($\approx 1 \text{ cm}^2$) durante as anodizações da solda.

A junta entre liga 2024 e 7050 utilizada nesse estudo representa a montagem entre um reforçador (perfil 7050) e o revestimento (chapa 2024) da fuselagem, como exemplificado na Figura 9. Tradicionalmente, essa união é feita com o uso de rebites. Todavia, FSW é uma excelente alternativa para a substituição da rebiteagem na montagem destes componentes, oferecendo vantagens como redução do peso total, redução do tempo de fabricação e

minimização de concentradores de tensão. As amostras utilizadas foram soldadas e fornecidas pela Empresa Brasileira de Aeronáutica (EMBRAER).

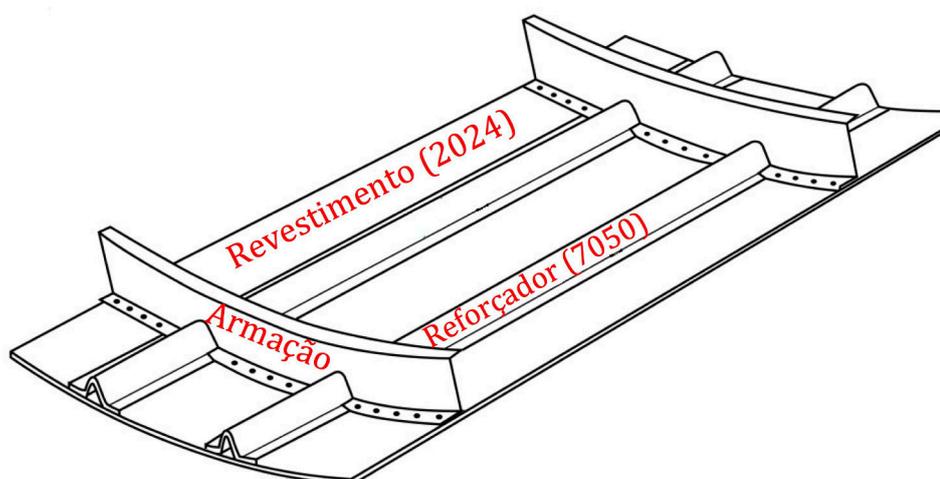


Figura 9: Representação de fuselagem com reforçadores e revestimento. Adaptado de [38].

A composição química de ambas as ligas foi determinada por Espectroscopia de Emissão Ótica, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 2. Ambas as ligas se encontram dentro dos limites de composição química especificados [2]. A Tabela 3 faz menção aos tratamentos térmicos a que as ligas 2024 e 7050 foram submetidas.

Tabela 2: Composição química determinada por espectroscopia de emissão ótica (valores percentuais em massa).

Liga	Cu	Mg	Zn	Mn	Fe	Si	Al
7050	2,06	1,88	6,16	0,04	0,14	0,07	Bal.
2024	4,35	1,50	0,11	0,87	0,15	0,06	Bal.

Tabela 3: Ligas utilizadas e seus tratamentos térmicos.

Liga	Tratamento	Significado do tratamento
AA2024	T3	Solubilização, trabalho a frio e envelhecimento natural (temperatura ambiente)
AA7050	T76511	Solubilização, alívio de tensões por estiramento e superenvelhecimento artificial (para garantir maior resistência à corrosão por esfoliação).

3.2 Métodos

3.2.1 Fluxograma experimental

Os experimentos no presente trabalho foram realizados conforme o fluxograma na Figura 10. Todos os procedimentos foram realizados nas instalações do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com exceção de microscopia eletrônica de varredura e medições de microdureza, que foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise e no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS, respectivamente.

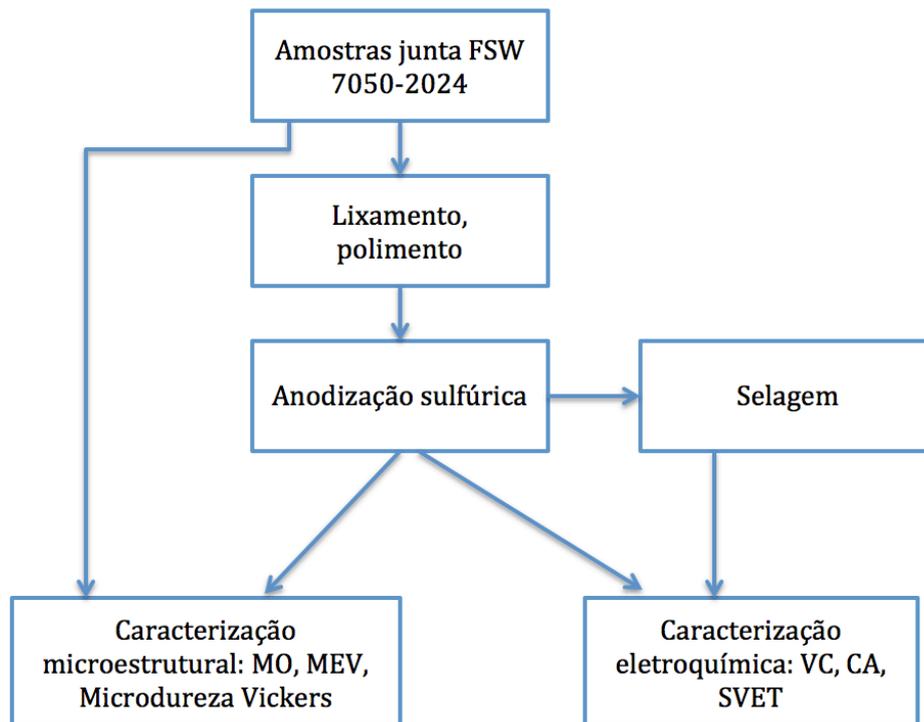


Figura 10: Fluxograma experimental seguido. MO: microscopia ótica; MEV: microscopia eletrônica de varredura; VC: voltametria cíclica; CA: cronoamperometria; SVET: técnica de varredura com eletrodo vibratório

3.2.2 Preparação de amostras

A preparação de amostras teve início com o corte das amostras com serra de ourives, obtendo-se um corte de acabamento fino. Depois disso, as amostras foram lixadas com lixas de SiC em granulometrias sucessivamente mais finas, até a granulometria #4000, sempre na presença de água e sabão neutro como lubrificante. Então, as amostras foram polidas com pasta diamantada de granulometria 1 μ m até atingir-se uma superfície livre de riscos e então lavadas em etanol sob ultrassom por 5 minutos. Ainda que o polimento não seja necessário para a realização da anodização, as amostras foram polidas para garantir a reprodutibilidade de ensaios eletroquímicos posteriores. No intervalo entre as etapas citadas, as amostras eram mantidas em dessecador sob vácuo, para que sua superfície fosse preservada.

3.2.3 Anodização sulfúrica e selagem

Para anodizar as amostras montou-se uma célula eletroquímica como a da Figura 11. Primeiramente, foi isolada a área de cada amostra destinada à anodização com resina epóxi, fotografou-se a região a ser anodizada e mediu-se a área no software *ImageJ*. Cada amostra tinha apenas uma face plana exposta ao eletrólito, com área de cerca de 1 cm². A amostra a ser anodizada, após ser devidamente lavada em etanol, era conectada ao polo positivo de uma fonte de corrente, agindo como eletrodo de trabalho, enquanto um contra-eletrodo de chumbo era conectado ao polo negativo. Ambos os eletrodos eram imersos em um eletrólito aquoso de ácido sulfúrico, junto com um termômetro para monitoramento da temperatura. O eletrólito era agitado por um bastão magnético, girando a cerca de 100 rpm.

Ainda que a anodização das amostras tenha sido feita em bancada, buscou-se utilizar parâmetros próximos aos utilizados em situações industriais. Para tanto, escolheu-se valores de corrente, temperatura, e composição de eletrólito dentro dos limites estabelecidos pelas norma SAE AMS2471-H [15]. A anodização foi realizada no modo galvanostático com densidade de corrente 14 mA/cm², a concentração do eletrólito foi de 14% em massa de ácido sulfúrico e manteve-se a temperatura entre 20 e 23°C, utilizando-se circulação de água termostaticada externamente. Todas as amostras foram anodizadas por 25 minutos. Durante a anodização, monitorou-se o potencial de célula entre os dois eletrodos, fazendo-se a aquisição de dados com um computador que executava o software *NI Signal Express*.

Diretamente após o término de cada anodização, as amostras foram enxaguadas com água deionizada. Parte das amostras foi submetida à selagem, processo que se executou mediante imersão em água deionizada fervente por 30 minutos.

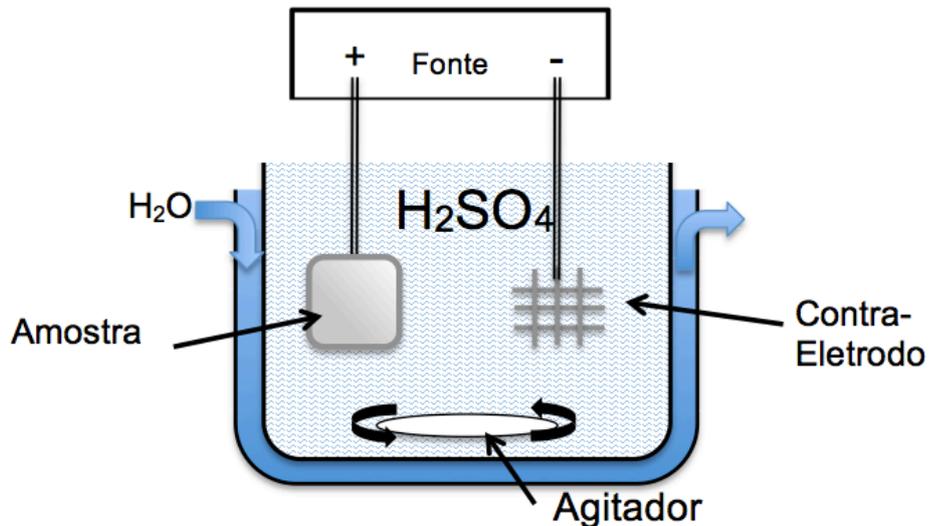


Figura 11: Esquema representando a célula usada para anodizar as amostras.

3.2.4 Caracterização microestrutural

Antes da anodização das amostras, mediu-se a dureza Vickers ao longo da superfície polida da solda em vários pontos, com uma carga de 300 gf e distâncias maiores que 200 μm entre medições.

A caracterização microestrutural das ligas que compõe a junta soldada e das camadas de óxido anódico foi realizada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. As imagens de microscopia ótica (MO) foram capturadas utilizando um microscópio Olympus BX-51, equipado com contraste de interferência diferencial e filtros de polarização, acoplado a uma câmera Olympus DP-20. Algumas amostras foram atacadas com reagente *Keller* (2,5 ml HNO_3 , 1,5 ml HCl , 1,0 ml HF e 95 ml H_2O), para melhor visualização da microestrutura.

Micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM - UFRGS), utilizando microscópios Jeol JSM-5800, Zeiss EVO-MA10 e Zeiss MEV-FEG, equipados com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). A tensão de trabalho utilizada foi de 15 kV e a altura de trabalho variou entre 6 e 10 mm. A maior parte das imagens foi obtida por detectores de elétrons

retro-espalhados (BSE). Devido à baixa condutividade elétrica do óxido, foi depositado carbono na superfície das amostras, evitando que o carregamento das mesmas prejudicasse a qualidade das imagens.

3.2.5 Caracterização eletroquímica

Para o estudo do comportamento eletroquímico das amostras anodizadas, foram feitas voltametrias cíclicas (ou polarizações potenciodinâmicas), cronoamperometrias (polarizações potencioestáticas) e ensaios de SVET com polarização potencioestática simultânea.

Voltametria cíclica e cronoamperometria

Para voltametrias cíclicas e cronoamperometrias utilizou-se um potencioestato *Autolab* modelo PGSTAT100, acoplado a um computador para a aquisição de dados utilizando o software Nova 1.11, de fabricação da *Metrohm B.V.*

Para ambas as técnicas, a célula eletroquímica utilizada era composta de três eletrodos: i) um eletrodo de referência Ag/AgCl 0,1 M Cl⁻ com potencial +281 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (standard hydrogen electrode, SHE), fabricado com um fio de prata de alta pureza (99,99% Ag - Sigma Aldrich), que fora polarizado anodicamente em solução 0,1 M NaCl e armazenado sempre nessa mesma solução, protegido da luz; ii) um contra-eletrodo de grade de platina e iii) um eletrodo de trabalho, que era a própria amostra a ser estudada, sempre com uma área de exposição ($\approx 1 \text{ cm}^2$) limitada por resina epóxi e medida com auxílio do software ImageJ.

As voltametrias foram iniciadas em cerca de -1100 mV vs. SHE, subindo-se o potencial a uma taxa de 1 mV/s. O sentido de varredura era invertido ao atingir-se uma densidade de corrente de cerca de 2 mA/cm² e a varredura prosseguia até atingir o potencial de início, momento em que o experimento acabava.

A cronoamperometria difere da voltametria cíclica basicamente por se aplicar um potencial fixo no eletrodo de trabalho, monitorando-se a corrente ao longo do tempo. O potencial escolhido para a polarização foi sempre 20 mV acima do potencial de pite (E_{pite}), obtido de voltametrias cíclicas da liga AA7050. O valor tomado como E_{pite} foi a média dos potenciais de pite obtidos de três voltametrias cíclicas da liga 7050. Valores exatos podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Potencial de pite da liga AA7050 e potencial usado nas cronoamperometrias e SVET.

Material	AA7050-T76511
E_{pite} /mV (vs. Ag/AgCl 0,1M NaCl)	- 690 ± 9
E_{pite} /mV (vs. SHE)	-409 ± 9
Potencial aplicado (vs. Ag/AgCl 0,1M NaCl)	- 670
Potencial aplicado (vs. SHE)	- 389

Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

Os ensaios de SVET foram realizados utilizando um sistema SVET/SIET da *Applicable Electronics Inc.*. O equipamento possui um sistema de motores para deslocamento CMC4, um sistema de captura de imagens com câmera *CCTV Panasonic WV-CP284*, um pré-amplificador de sinal, amplificadores de sinal tipo *lock-in* e um console com o controlador dos motores e dos amplificadores. Acoplado ao sistema de SVET estão um potenciostato *AUTOLAB* modelo *PGSTAT128N*, um osciloscópio *ELENCO S-1325* de 30 MHz e um computador para aquisição de dados do SVET e do potenciostato, através dos softwares *ASET 2.0* (*ScienceWares*) e *NOVA 1.11* (*Metrohm Autolab B.V.*), respectivamente.

As amostras utilizadas nas varreduras foram primeiramente isoladas com fita adesiva e resina epóxi, delimitando-se janelas de exposição de 7 a 11 mm². Com o objetivo de realizar varreduras polarizadas, fez-se contato elétrico com um fio de cobre ligado à face traseira das amostras, de modo que a face de interesse ficasse voltada para cima, sobre a qual era colado com resina epóxi um anel de plástico que servia de reservatório para o eletrólito.

Utilizou-se como eletrólito uma solução de 0,1 M NaCl, cuja resistividade foi medida com um condutivímetro, obtendo-se o valor de 132 Ω·cm. O microeletrodo vibratório usado consistiu de um fio de Pt-Ir com diâmetro de 10 μm na ponta, sobre o qual se depositou negro de platina. O microeletrodo vibrava com uma amplitude de 10 μm, tanto normal quanto paralelamente à superfície, fazendo medidas relativas a um eletrodo auxiliar, feito também de Pt-Ir. Além dos dois eletrodos citados, foram imersos na célula também um eletrodo de referência Ag/AgCl 0,1 M NaCl e um contra-eletrodo de platina (como os utilizados nas voltametrias) que, ligados ao potenciostato, proporcionavam a polarização da amostra. O sistema inteiro foi aterrado através do próprio potenciostato, sendo desnecessária a presença de um eletrodo destinado ao aterramento. Uma imagem da célula montada pode ser observada na Figura 12.

Durante as varreduras, o microeletrodo segue um esquema em “zig-zag”, como mostrado na Figura 13, adquirindo medidas pontuais. Para isso, é preciso dividir a área de varredura de forma que se obtenha uma distribuição de pontos de medida satisfatória, garantindo uma boa resolução. Neste estudo, a área varrida pelo eletrodo foi cerca de 7 mm², utilizando-se uma distribuição de 35x15 pontos, totalizando 525 pontos por varredura.

É importante ressaltar que as amostras permaneceram polarizadas durante todo o tempo de ensaio, enquanto as varreduras de SVET ocorriam de forma periódica previamente programada. Os potenciais aplicados foram os mesmos das cronoamperometrias, ou seja, 20 mV acima do potencial de pite.

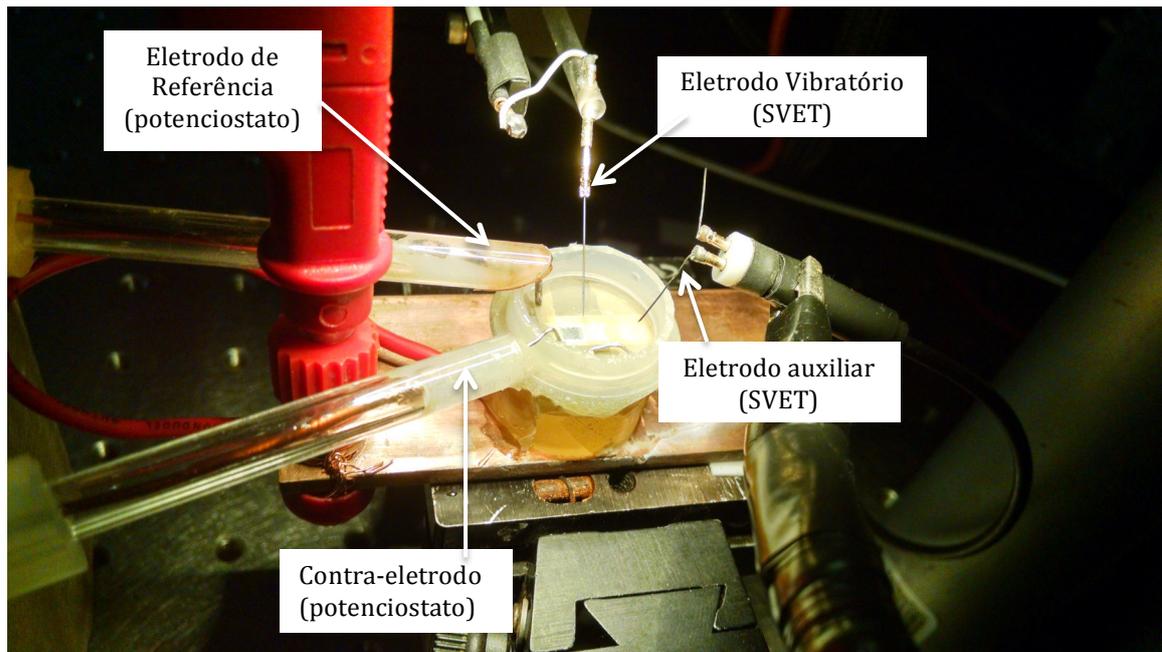


Figura 12: Exemplo de célula para ensaios de SVET polarizado.

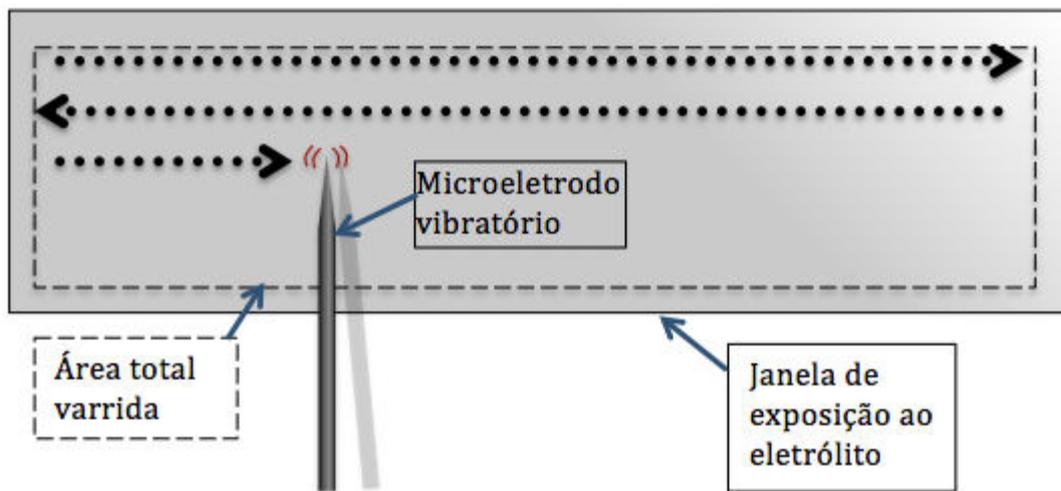


Figura 13: Janela de exposição ao eletrólito e caminho de varredura do microeletrodo numa varredura de SVET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da solda FSW

A Figura 14 exibe micrografias óticas das ligas 2024 e 7050 (longe da solda), da junta soldada e do entorno desta. A vista superior da liga 7050 (Fig. 14-a) exibe uma estrutura de grãos alongada, longitudinalmente alinhada com a direção de extrusão do perfil.

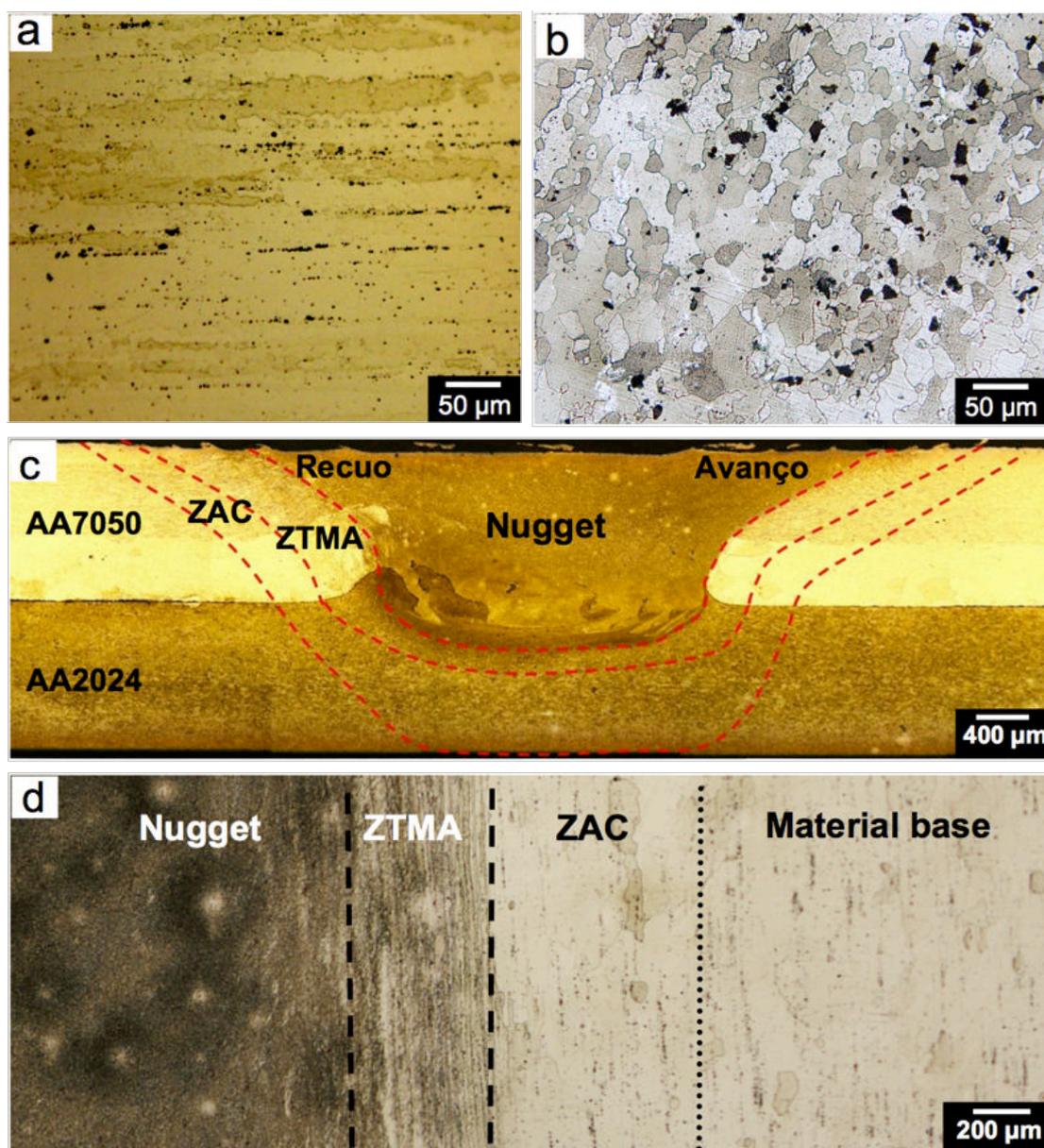


Figura 14: MO de (a) superfície da liga AA7050-T76511, (b) superfície da liga AA2024-T3, (c) seção transversal da solda FSW e (d) vista de topo da solda FSW. Amostras atacadas com reagente Keller.

A microestrutura da liga 2024 (Fig. 14-b) é constituída de grãos quase equiaxiais e precipitados grosseiros uniformemente distribuídos, remanecentes do processo de solidificação.

A Figura 14c mostra uma seção transversal da solda, paralelamente ao plano y-z da Figura 8. A liga 7050 tem uma estrutura de grãos mais grosseira (região mais clara) nas superfícies, com espessura de $\approx 180 \mu\text{m}$ no lado externo e $\approx 600 \mu\text{m}$ no lado em contato com a chapa 2024. Essa estrutura resulta de um processo de recristalização e crescimento causado pela extrusão em conjunto com o tratamento térmico T76511. As zonas típicas de FSW (*nugget*, ZTMA e ZAC) podem ser reconhecidas na seção transversal ou na vista de topo mostrada na Figura 14d. Em ambos os casos, a linha representando a fronteira entre ZAC e material base foi arbitrariamente delimitada, já que não se pode observar diferenças entre as duas regiões por MO.

A superfície da liga 7050, por estar em contato com a ferramenta de soldagem e receber mais calor e deformação, recebeu uma caracterização mais detalhada. Já em baixas magnificações, pode-se encontrar algumas cavidades na região do *nugget* (Figura 15), alinhados em arcos que lembram o fluxo de material na soldagem. Estes defeitos podem resultar da escolha de parâmetros de soldagem inadequados [24], como baixa velocidade de rotação ou alta velocidade de translação, resultando em temperatura e ductilidade insuficientes em alguns locais [39].

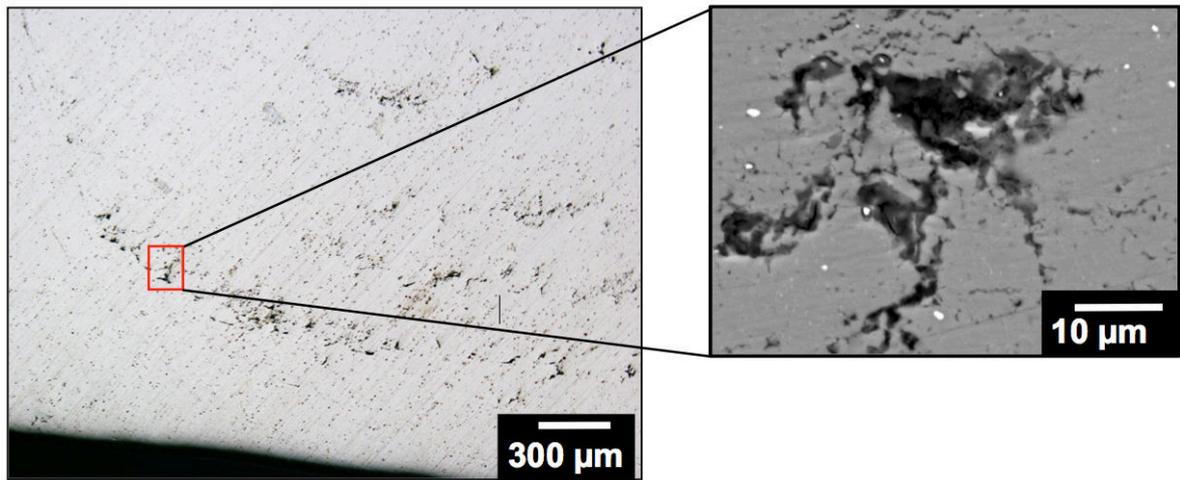


Figura 15: MO e MEV de defeitos na região do *nugget* na superfície da liga 7050.

Imagens obtidas por MEV da superfície da liga 7050 estão exibidas na Figura 16. Na região do material base (Fig.16a), os precipitados maiores têm um diâmetro de cerca de 2 µm e estão alinhados com a direção de extrusão (como visto por MO). Isso indica que esses precipitados não foram dissolvidos durante o tratamento térmico, o que é compatível com precipitados grosseiros formados durante a solidificação da liga. Essa informação, em conjunto com a análise por EDS da composição química destes precipitados ($\text{Al}_{7,4}\text{Cu}_{1,8}\text{Fe}$) permite identificá-los como a fase intermetálica $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ é um precipitado catódico comum em ligas da série 7xxx e causado por altos teores de Fe, derivado principalmente de impurezas na produção da liga [40].

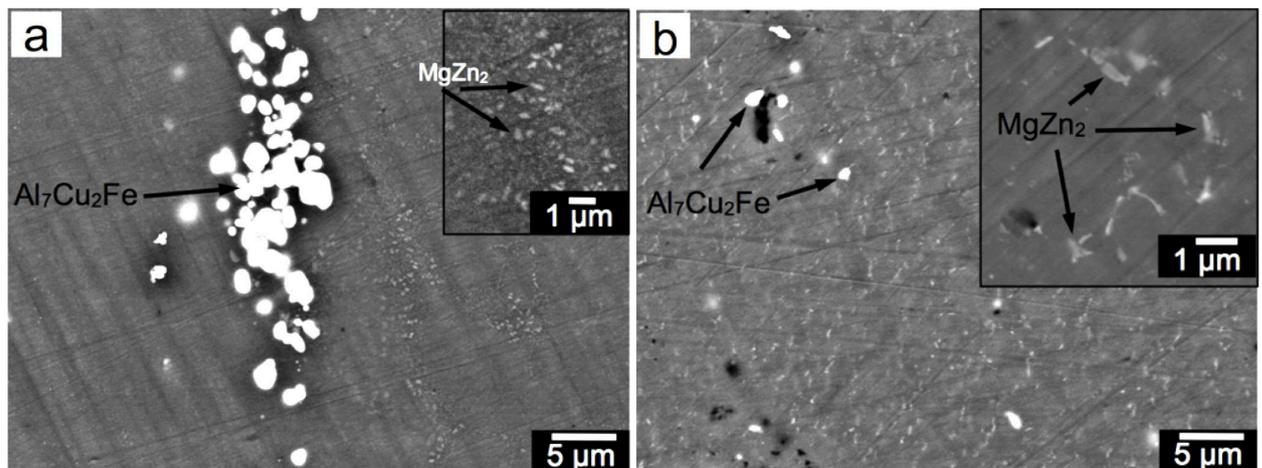


Figura 16: Micrografias em MEV com detecção de elétrons retroespalhados da liga AA7050 (a) na região do material base e (b) na zona do Nugget.

A Fig. 16b exibe a vista superior da microestrutura na região do *nugget*. Aqui, as partículas de Al_7Cu_2Fe são menores e aleatoriamente espalhadas pela ação da ferramenta de soldagem. Aparentemente, esses precipitados sofreram solubilização parcial durante FSW, devido à alta temperatura e à deformação. Além disso, pode-se ver pequenos precipitados alongados na região do *nugget* com dimensões de cerca de 100 x 700 nm. Como esses precipitados são muito pequenos, a análise de EDS não pode ser empregada de forma quantitativa, já que uma parte significativa do sinal de raios-X vem da matriz circundante. No entanto, as microanálises por EDS dessas partículas revelaram teores de Zn e Mg pelo menos duas vezes maiores do que na matriz, especialmente em baixa tensão de aceleração do feixe na análise (10 kV), o que sugere que essas partículas são a fase η ($MgZn_2$). Fora da solda, na região do material base, pode-se encontrar partículas com o mesmo contraste (no modo de detecção de elétrons retro-espalhados), mas com tamanho reduzido ($\approx 250 \times 250$ nm) e em menor quantidade. Logo, pode-se inferir que esses precipitados também sejam $MgZn_2$. Deve-se mencionar que Al_7Cu_2Fe e $MgZn_2$ são os precipitados mais frequentemente encontrados em na liga AA7050 no estado superenvelhecido [41, 42].

A análise por MEV da seção transversal desta solda foi realizada em um estudo anterior do grupo *Eletrocorr*. Foi observado que o contraste de massa no modo de imagem por elétrons retroespalhados é mais claro para a liga 7050 do que para a liga 2024, devido à maior densidade da primeira. Com base nisso e em análises de composição química por EDS, é possível observar que o fluxo vertical de material da liga 2024 não atinge a superfície da liga 7050, sendo restringido a uma região próxima da interface entre as duas ligas. Mais informações podem ser encontradas em [34].

O perfil de microdureza através da solda (Figura 17) exibe uma formato em “W” típico de soldas em ligas de alumínio envelhecidas. Em uma estreita zona de cerca de 1 mm na fronteira entre ZTMA e ZAC, há uma leve queda na dureza, de 190 para 170 HV, provavelmente devido ao coalescimento de precipitados. Além disso, no centro do *nugget* pode-se

observar pontos isolados onde a dureza é bastante reduzida, com valores de 140 a 170 HV. Levando em conta que esses pontos apresentaram indentações bastante assimétricas e valores de dureza distantes da média nessa região, pode-se concluir que os valores baixos foram motivados pelos defeitos na superfície do *nugget*, como mostrado na Figura 15.

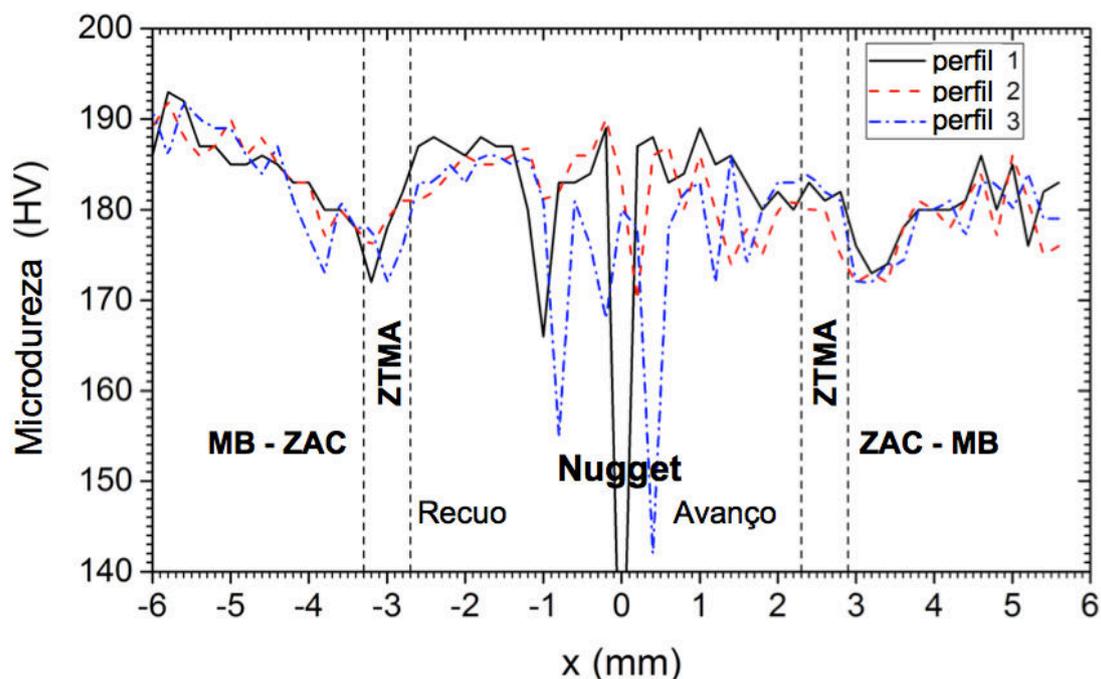


Figura 17: Dureza Vickers medida através da solda FSW sobre a liga 7050 com carga 300 gf.

4.2 Transientes de voltagem na anodização

Durante a anodização galvanostática das amostras, foi registrada a voltagem ao longo do tempo para todas as amostras. Um resultado típico para cada tipo de amostra (7050 material base e 7050 soldada) está plotado no gráfico da Figura 18. O gráfico inserido mostra os 25 min de anodização, enquanto o gráfico externo é uma magnificação dos 60 segundos iniciais do processo. Durante os primeiros 10 segundos, a voltagem cresce linearmente dependente do tempo, como esperado para a formação inicial de um óxido barreira com taxa de crescimento constante. Comparando o material base e a superfície soldada, que compreende *nugget*, ZTMA e ZAC, nenhuma diferença considerável é observada nesta parte da curva. Após os primeiros

10 s, a voltagem desvia-se da linearidade, como resultado instabilidade morfológica que dá início à formação dos poros [12]. Nesse ponto, um pico de voltagem é verificado com maior intensidade para as amostras do material base, enquanto as amostras soldadas apresentam uma transição mais suave para o estado estacionário. Esse pico pode ser atribuído à nucleação dos primeiros poros no óxido, reduzindo a camada barreira (até então instável) para sua espessura final no fundo dos poros [43]. Uma transição mais suave para uma camada porosa sugere que a formação de poros pode ser facilitada no substrato soldado, originando-se de vazios ou trincas no óxido barreira, como resultado dos abundantes defeitos e heterogeneidades microestruturais na superfície da solda.

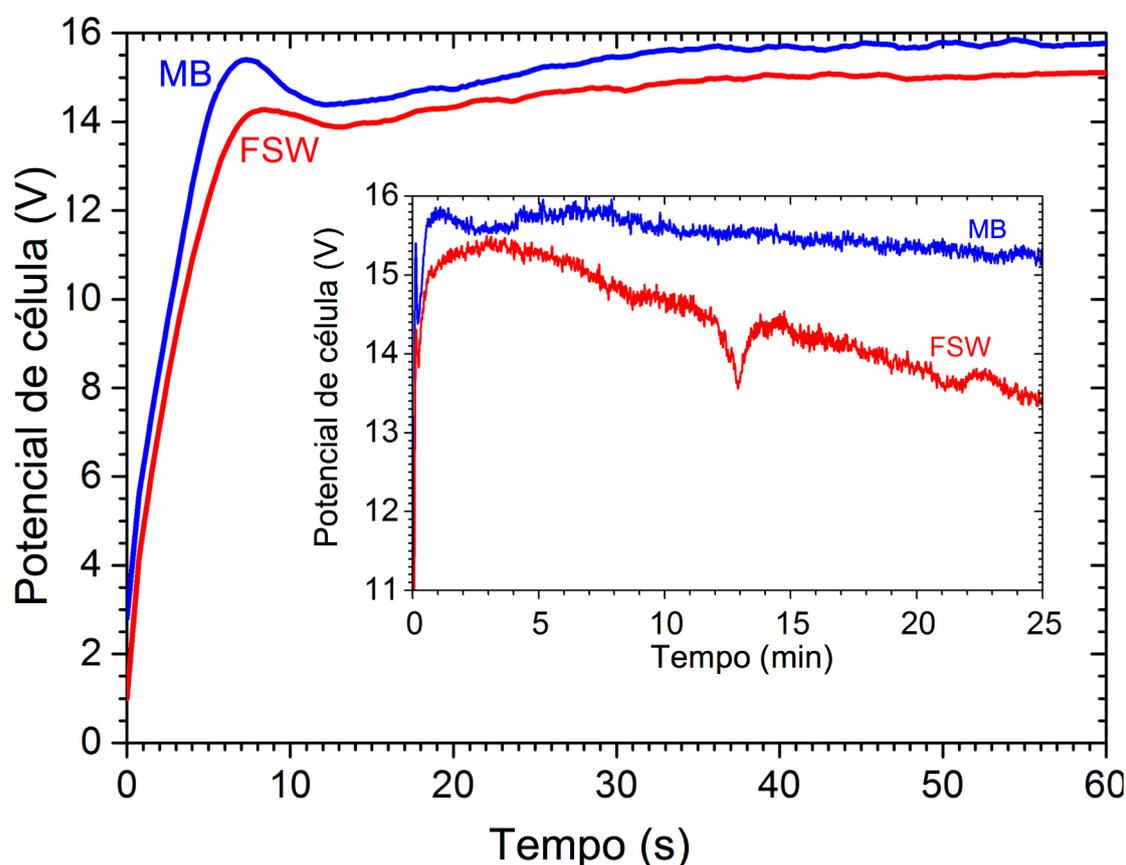


Figura 18: Transientes de potencial de célula durante a anodização da região da solda (FSW) e do material base (MB) da liga 7050. Diagrama externo: primeiros 60 s. Diagrama inserido: tempo total de anodização.

Da formação de poros até a conclusão da anodização (ver gráfico inserido), a amostra soldada exibe um potencial de célula levemente mais

baixo, isto é, uma menor resistência elétrica do óxido como um todo, o que pode ser explicado por uma maior quantidade de defeitos no óxido formado sobre a solda. A voltagem de célula a 50 s de anodização foi escolhida como parâmetro para comparação de valores estacionários de voltagem de célula. Nesse ponto, a voltagem de célula foi $15,8 \pm 0,1$ V para material base e $15,0 \pm 0,25$ V para a região da solda. Todas as amostras soldadas apresentaram voltagens de célula inferiores às amostras do material base até o fim da anodização.

4.3 Caracterização microestrutural das camadas de óxido anódico

A Figura 19 contém imagens obtidas por MEV de seções transversais das amostras após anodização por 25 minutos. A camada de óxido poroso obtida no material base (7050) tem espessura de cerca de $12 \mu\text{m}$ (Fig. 19a). Em alguns pontos, foram encontrados vazios na camada de óxido, normalmente associados com espessuras aumentadas no local (Fig. 19a e d). Esses vazios tem diâmetro compatível com o dos precipitados $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ encontrados na liga, indicando que os mesmos são dissolvidos durante a anodização. Segundo Fratila-Apachitei et al. [17], sempre que a frente metal-óxido encontra partículas ricas em Cu a distribuição de corrente é alterada, promovendo rápida oxidação e dissolução dessas partículas, devido à sua menor resistividade em relação ao óxido.

Os vazios na figura 19a e d são preenchidos com material de contraste de massa menor, mas com a mesma composição química (determinada por EDS) do resto do óxido (alumínio, oxigênio e baixas concentrações de enxofre). Logo, pode-se dizer que é um óxido-hidróxido de Al com densidade aparente mais baixa do que aquele formado em outras regiões. Isso pode ser causado por uma dissolução seletiva de Cu e Fe do precipitado, formando uma alumina mais irregularmente porosa e mais permeável depositada durante a oxidação. Conforme mostra a Figura 19b, a frente de anodização não parece avançar mais rapidamente nas interfaces $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}/\text{óxido}$ do que

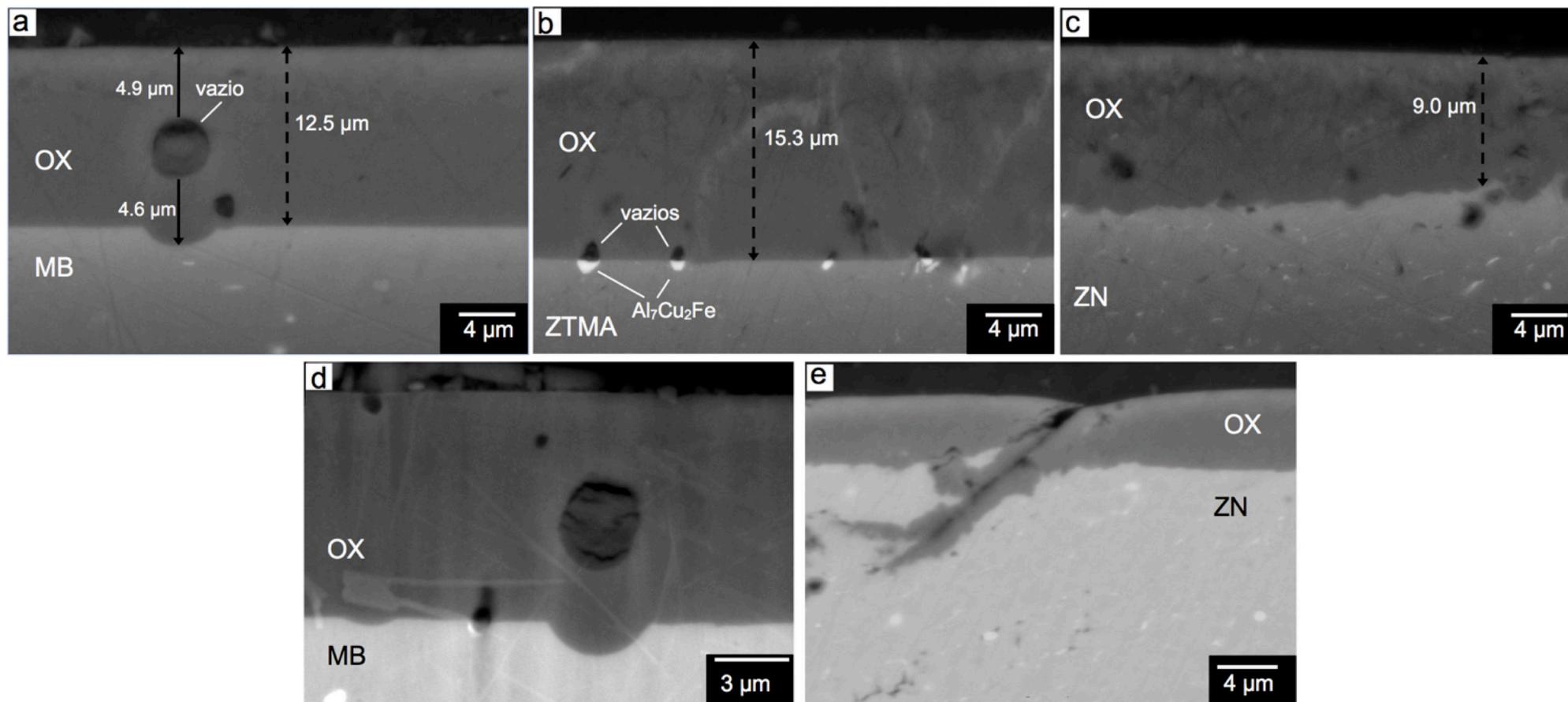


Figura 19: Imagens obtidas por MEV (BSE) de seções transversais dos óxidos obtidos por anodização na solda FSW da liga 7050: (a) Material base (MB), (b) Zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e (c) zona do *nugget* (ZN). d) Vazio parcialmente preenchido relativo à dissolução de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. e) Intrusão do óxido em defeitos criados no processo de soldagem na ZN.

na interface Al(matriz)/óxido. No entanto, após completa dissolução da partícula Al_7Cu_2Fe e prosseguimento da formação de alumina, a frente de anodização avança com maior velocidade e a espessura final do filme é maior em sítios onde essas partículas foram dissolvidas. Esse tipo de comportamento é compatível com um regime de oxidação pelo menos parcialmente governado por migração ou difusão de espécies ao longo dos poros da alumina tubular.

Os vazios (em realidade, parcialmente preenchidos) resultantes da dissolução de precipitados Al_7Cu_2Fe podem impactar na propriedades mecânicas do óxido, mas a resistência à corrosão pode não ser diretamente afetada, uma vez que a camada de óxido assume uma espessura maior nesses sítios (Fig. 19a e 19d). Vazios relativos à dissolução de precipitados também foram encontrados em amostras anodizadas da região da solda FSW, sendo menores nesse caso, em concordância com o fato de os precipitados encontrados no *nugget* serem menores (Fig. 19c). A Figura 19e exibe outro tipo de defeito encontrado na zona do *nugget* anodizada. Trincas superficiais previamente existentes e porosidades criadas durante FSW permitem que o eletrólito penetre, produzindo uma camada de óxido irregular. Esse tipo de intrusão de óxido pode provavelmente atuar como sítio de nucleação de trincas, o que indica que uma remoção adequada dos defeitos superficiais gerado por FSW é necessária para que não haja diminuição da resistência à fadiga do material.

Em comparação à camada de óxido produzida sobre o material base 7050 (Fig. 19a), a camada produzida na região da ZTMA (Fig. 19b) é cerca de 20% mais espessa. Na zona do *nugget* (Fig. 19c) a espessura varia entre valores baixos, atingindo cerca de 50% da espessura do óxido sobre o material base. Uma compilação de medições de espessura de óxido por MO na seção transversal da solda anodizada está apresentada no gráfico da Figura 20. Estabelecendo-se uma comparação entre a Figura 20 e o perfil de dureza Vickers medido através da solda (Fig. 17), observa-se que o óxido anódico atingiu espessuras maiores onde o substrato tem menor dureza.

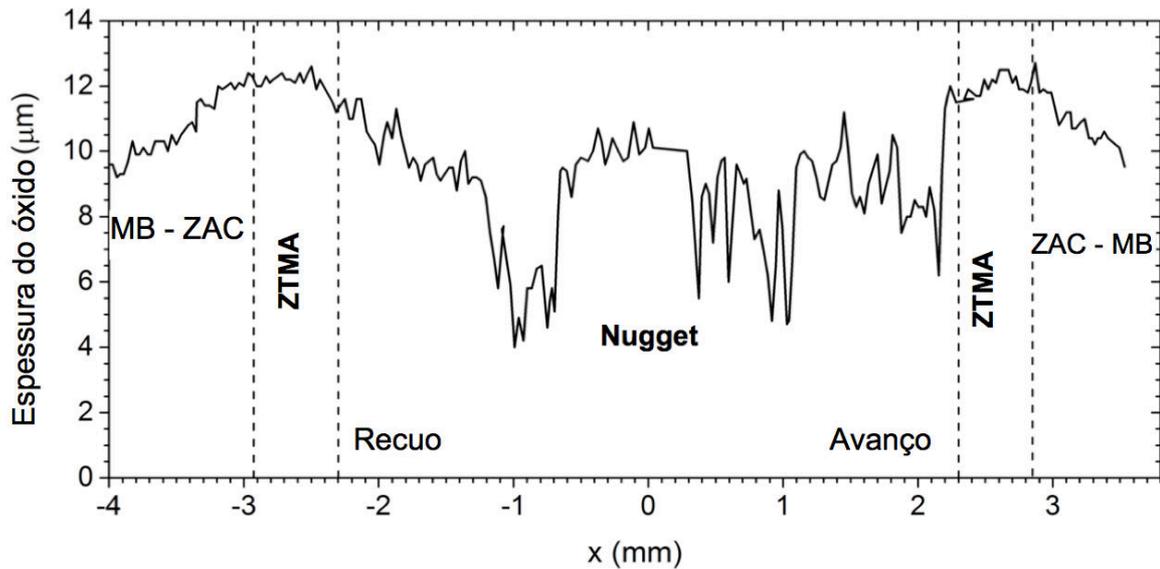


Figura 20: Espessura do óxido anódico produzido sobre a liga 7050 através da solda FSW. Medições feitas por microscopia ótica na seção transversal a cada 30 μ m.

Através de imagens obtidas por MEV de alta resolução, é possível observar uma dependência entre a rugosidade da interface metal/óxido e a microestrutura do substrato empregado (Figura 21). Nas regiões material base (Fig. 21a), ZAC e ZTMA (Fig. 21b) a frente de anodização é plana, exceto por protuberâncias relacionadas à dissolução de precipitados Al_7Cu_2Fe grosseiros. Na zona do *nugget* (Fig. 21c), por outro lado, a interface metal/óxido é grosseira, mesmo em regiões onde não havia defeitos superficiais deixados pelo processo de soldagem. Como resultado, o brilho das superfícies polidas do MB, ZAC e ZTMA não é muito afetado pelo processo de anodização (a superfície fica apenas um pouco opaca), enquanto a zona do *nugget* (que até então era imperceptível) fica escura após o processo de anodização, devido à rugosidade da interface e espalhamento da luz refletida.

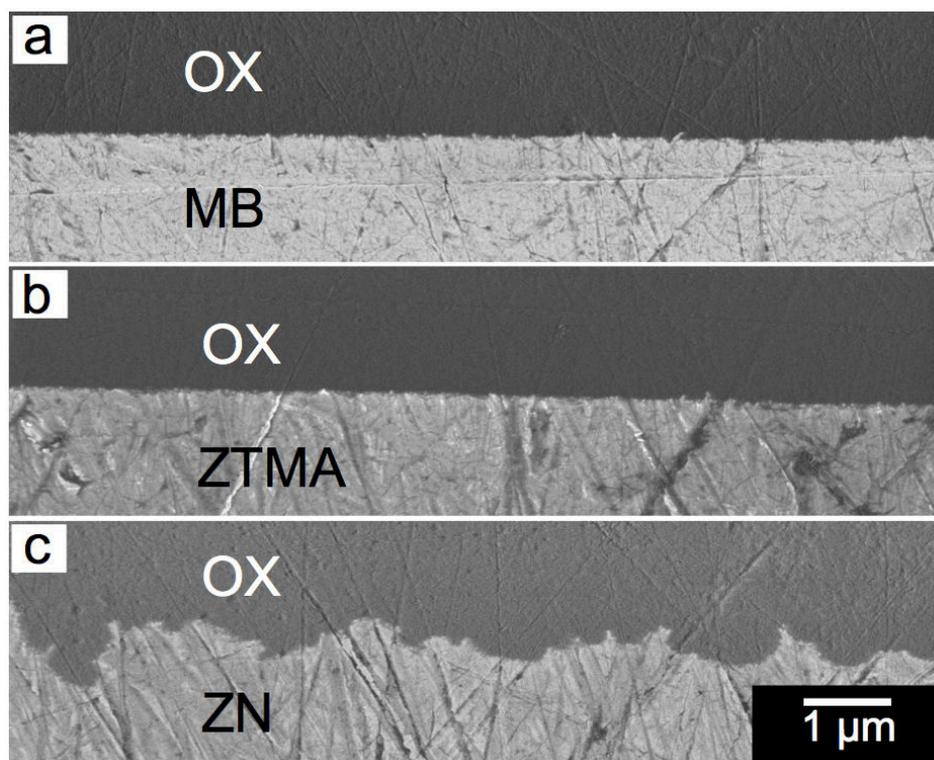


Figura 21: MEV de seções transversais das interfaces metal/óxido após anodização nas regiões (a) metal base, (b) zona termomecanicamente afetada e (c) zona do *nugget*.

4.4 Caracterização eletroquímica das camadas de óxido anódico

4.4.1 Voltametrias cíclicas

Como uma primeira aproximação da caracterização eletroquímica das camadas de óxido obtidas sobre a solda, fez-se uso de testes potenciodinâmicos, voltametrias cíclicas. O objetivo inicial era o reconhecimento de potenciais característicos para a nucleação de pites nas camadas anódicas em meio contendo Cl^- , sendo estes relacionados ao substrato e ao processo empregado. Para isso, realizou-se varreduras de ciclo único, em velocidade de 1 mV/s, com amostras anodizadas com ou sem selagem.

A Figura 22 exibe algumas das voltametrias realizadas em amostras da liga 7050 nua (sem anodização), anodizada sem selagem e anodizada com selagem (Fig. 22b), na região metal base (distante da solda). Os

experimentos foram realizados em triplicata, e as curvas exibidas foram selecionadas para uma análise mais aprofundada. O reconhecimento de um potencial de pite para amostras anodizadas é, todavia, uma missão difícil. Analisando-se amostras anodizadas sem selagem, percebe-se que o aumento da corrente se dá em potenciais muito mais altos e de forma bem menos súbita do que na liga 7050 nua. A degradação do filme de óxido por Cl^- parece ser retardada, possivelmente devido à espessura maior da camada barreira (em relação à camada passiva natural do alumínio) e ao tempo necessário para o preenchimento da camada porosa com eletrólito, atrasando o início da corrosão por pites para potenciais bem acima do potencial de pite da liga 7050. Fora isso, a passivação não é quebrada de forma repentina e definitiva como no caso da liga 7050 nua. Mesmo após a nucleação da corrosão por pites, a corrente sobe lentamente, indicando que há uma limitação da evolução dos pites.

Considerando que a corrente na corrosão por pites é linearmente dependente da superfície ativa dentro dos pites, pode-se inferir que o filme espesso de óxido na superfície da amostra oferece impedimento ao crescimento da área interna de alguma maneira [44]. É plausível que o filme de óxido, mesmo após a quebra de passividade local e nucleação do pite, ainda limite o crescimento lateral e a abertura do pite, impedindo que ele cresça de forma hemisférica. Isso causaria uma espécie de “efeito gargalo” intensificado pelo acúmulo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na boca do pite, que não é larga como no alumínio não anodizado. O desenho da Figura 23 exemplifica essa situação. Além disso, o prejuízo da renovação do eletrólito no interior do pite facilitaria o acúmulo de produtos de corrosão, como H^+ e Al^{3+} , e a escassez de espécies oxidantes.

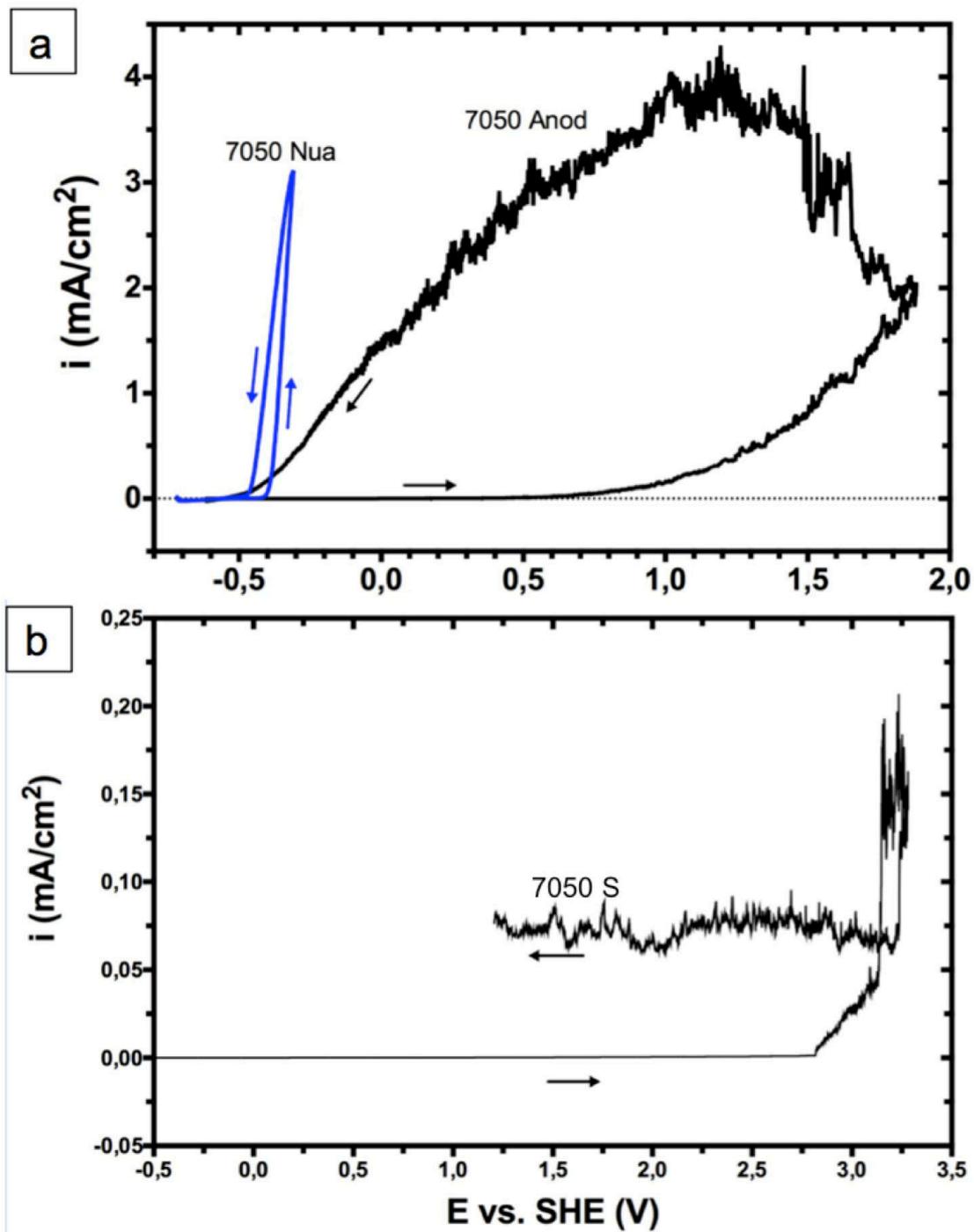


Figura 22: Voltametrias cíclicas em 0,1M NaCl. (a) Liga 7050 nua e 7050 anodizada (sem selagem). (b) Liga 7050 anodizada e selada.

As amostras anodizadas e seladas apresentaram quebra de passivação em potenciais anódicos consideravelmente mais altos ($> 2,5$ V vs. SHE), o que é explicado pela densa camada superficial criada pelo processo de selagem, que impede que o eletrólito rico em Cl^- penetre na região porosa. Além disso, observa-se que as amostras seladas apresentam uma corrente

anódica baixa durante toda a polarização, e não apenas até a nucleação de pites. Deve-se ter em mente que a camada selada é densa e livre de poros apenas na sua extremidade externa [45], o que reforça a interpretação de que a limitação do crescimento dos pites foi causada por uma limitação da abertura no óxido anódico. No caso das amostras seladas, esse impedimento é reforçado pela densa camada selada superficial.

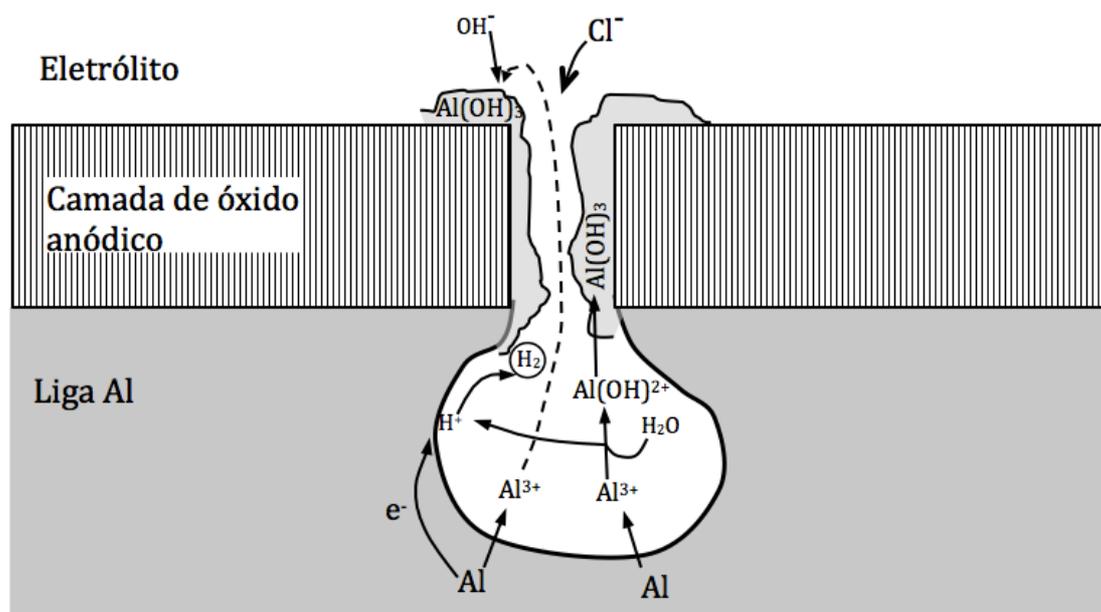


Figura 23: Representação do processo de corrosão por pitting em uma liga de alumínio anodizada.

É importante ressaltar que as voltametrias trazidas na Figura 22 realizadas com amostras anodizadas seladas apresentaram uma reprodutibilidade baixa em relação ao início da corrosão por pites, com cerca de 500 mV de variância entre potenciais de pite. Além disso, mesmo após a inversão do sentido de varredura, pode-se observar crescimento ou estabilização da corrente (também em amostras sem selagem). Em resumo, a corrosão por pites em amostras anodizadas parece ser fortemente dependente do tempo de imersão e de imperfeições individuais nas camadas produzidas, não se encontrando uma dependência clara do potencial aplicado. Assim, decidiu-se realizar testes potencioestáticos, registrando a corrente que passa pelo eletrodo de trabalho ao longo do tempo, sob polarização fixa (cronoamperometria). Esta parece ser uma forma mais exata e parametrizável de analisar a resistência à corrosão de amostras

anodizadas, resultando na determinação de tempos de nucleação de pite e classificação da resistência à corrosão segundo esses tempos.

4.4.2 Cronoamperometrias

Foram realizadas cronoamperometrias de amostras da liga 7050 nua, com anodização e com anodização e selagem, sempre em triplicata. Cronoamperometrias da região da solda anodizada foram realizadas simultaneamente aos ensaios de SVET e serão, portanto, discutidas na seção seguinte. Os experimentos foram realizados em eletrólito de 0,1 M NaCl sob polarização anódica de +20 mV acima do potencial de pite da liga 7050 e os resultados podem ser observados no gráfico da Figura 24.

Primeiramente, observa-se que a curva correspondente à liga AA7050 nua apresenta uma evolução rápida da corrente como consequência da corrosão por pites, assemelhando-se a uma reta na escala apresentada. Uma vez polarizada acima do potencial de pite, há quebra de passivação do fino filme de óxido quase instantaneamente e a corrente sobe de forma contínua, sem oscilações. Para a liga anodizada e para a liga anodizada e selada, há um tempo de incubação (muito mais longo no caso da selada) e, mesmo após a quebra de passivação, as correntes sobem vagarosamente, comprovando a eficiência da anodização sulfúrica e, principalmente, da etapa de selagem na proteção da liga 7050. Escolheu-se a corrente de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como sendo de estabelecimento de pite estável por este valor melhor separar o desempenho das diferentes amostras analisadas. Utilizando-se o tempo para se chegar a $i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como parâmetro de comparação, a diferença é marcante. Enquanto a liga 7050 nua leva menos de 30 segundos para atingir $i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a liga anodizada e a anodizada com selagem levam cerca de 3h e 15h, respectivamente.

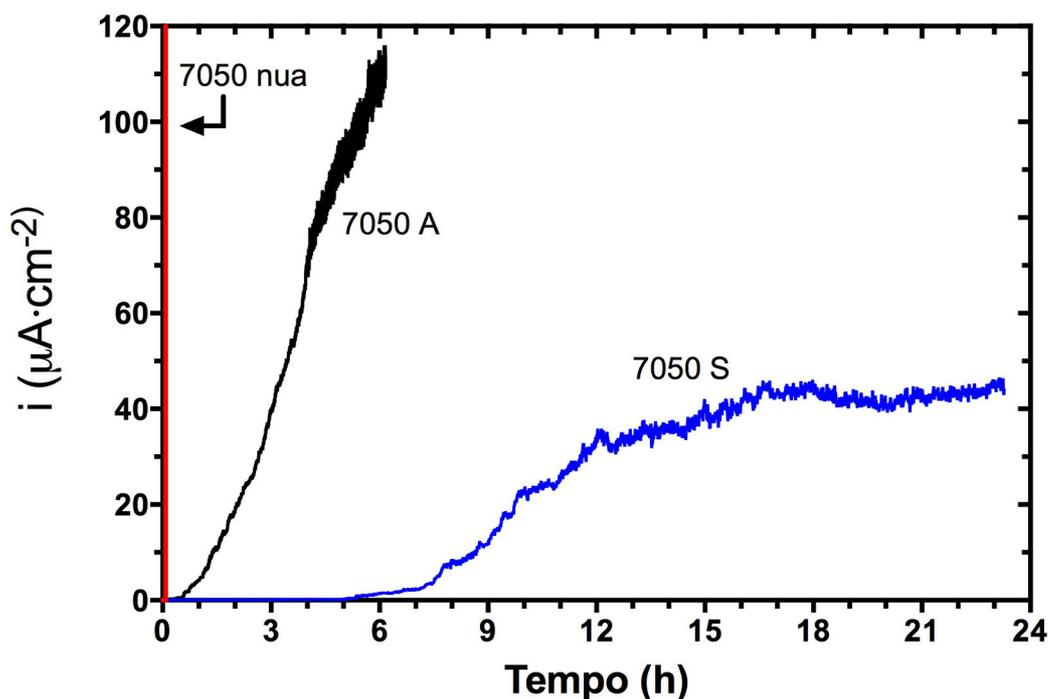


Figura 24: Cronoamperometrias realizadas 20mV acima do potencial de pite, com amostras da liga 7050 nua, anodizada (7050 A) e anodizada e selada (7050 S).

Longos tempos de incubação ($i \approx 0$) para amostras anodizadas são provavelmente causados por uma combinação de fatores. No caso da amostra sem selagem, é necessário tempo para preenchimento dos poros com eletrólito, expulsando o ar contido. Depois disso, o ataque à camada barreira por Cl^- no fundo dos poros se inicia, até que haja ataque ao metal e quebra de passivação, fenômenos que causam elevação inicial da corrente. No caso de amostras anodizadas e seladas há uma camada protetora superficial de boemita [14]. Somente após a degradação ou a permeação através dessa camada, ânions Cl^- penetram na estrutura porosa e o processo se sucede de maneira semelhante. Isso explica o tempo de incubação significativamente mais longo no caso das amostras seladas.

A inclinação de cada curva foi calculada em torno do valor $i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e os valores resultantes de $\partial i/\partial t$ encontram-se na Tabela 5. A diferença de inclinação entre as curvas comprova que o retardo do crescimento das correntes anódicas é de fato causado não apenas pela lenta degradação das regiões do óxido expostas ao eletrólito, mas também pelo impedimento do crescimento dos pites, causado pelo filme de óxido

superficial (ver Fig. 23). Considerando que a diferença entre óxidos selados e não selados é basicamente uma camada densa e superficial de boemita, pode-se inferir que a camada selada tem influência direta na progressão de pites já nucleados. Possivelmente, o impedimento do crescimento da área interna dos pites é consequência de uma intensificação do “efeito gargalo”, com acúmulo de Al(OH)_3 em regiões mais externas do óxido e prejuízo da renovação do eletrólito dentro do pite, como esboçado no desenho da Figura 25.

Tabela 5: Taxa de aumento da densidade de corrente (inclinação) das curvas de cronoamperometria no valor $i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Amostra	7050 nua	7050 anodizada	7050 anodizada e selada
Inclinação $\partial i/\partial t$	180 $\text{mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ou 180000 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	25 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	1,7 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$

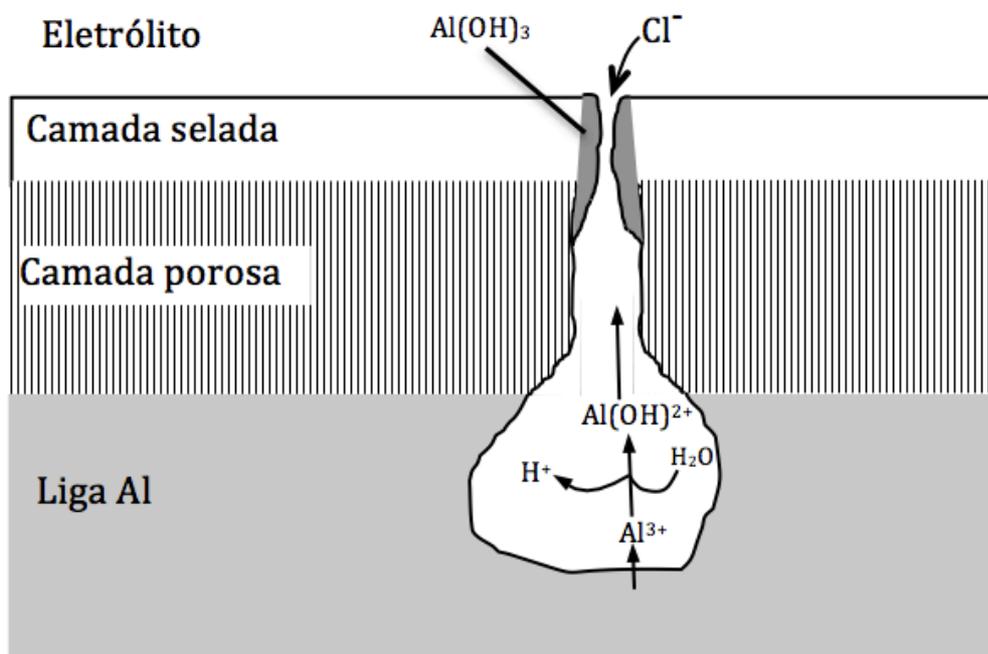


Figura 25: Representação do processo de corrosão por pitting em uma liga de alumínio anodizada e selada.

As cronoamperometrias mostram que os aparentes potenciais de pite para as ligas anodizadas nas voltametrias da Figura 22 são inadequados para descrever as diferentes resistências à corrosão. Nas

cronoamperometrias, todas as amostras sofreram corrosão por pite em potenciais apenas 20 mV acima do E_{pite} da liga AA7050 nua, dado tempo suficiente para tal. Portanto, se as varreduras tivessem sido realizadas em menores velocidades, os potenciais de pite das amostras anodizadas tenderiam a se aproximar de E_{pite} da liga 7050.

4.4.3 Ensaio de SVET

Para estudar a proteção contra a corrosão oferecida pelas camadas de óxido na região da solda da liga 7050 (i.e., o plano xy na Figura 8), mapas de densidade de corrente foram medidos utilizando SVET com simultânea polarização a -389 mV vs. SHE (ou seja, $E_{\text{pite}} + 20$ mV), como nas cronoamperometrias. A polarização foi feita para acelerar a corrosão localizada em regiões menos protetoras do filme, tornando o experimento uma combinação entre SVET e cronoamperometria. Várias amostras da solda FSW anodizada com ou sem selagem foram analisadas durante exposição à solução de 0,1 M NaCl. Os resultados para uma amostra anodizada sem selagem que exibiu comportamento típico e melhor separação temporal entre os eventos estão apresentados na Figura 26. Resultados relativos à solda FSW selada serão discutidos ao final desta sessão.

A área exposta à solução (Fig. 26a) estendia-se lateralmente do centro do *nugget* (lado de avanço) até um ponto no material base, contendo portanto as regiões *nugget*, ZTMA, ZAC e MB, da esquerda para a direita. A área marcada por linha pontilhada representa a porção da superfície original que foi varrida pelo eletrodo durante os experimentos. Para melhor entendimento dos resultados, essa figura foi convertida em imagem binária (Fig. 26b) e sobreposta aos mapas de corrente. Ainda que os mapas tenham sido adquiridos a cada 15 min, apenas aqueles considerados mais relevantes serão discutidos (Fig. 26c-f). Além disso, a corrente global i (referente a toda a superfície da amostra exposta ao eletrólito) foi registrada pelo potenciostato

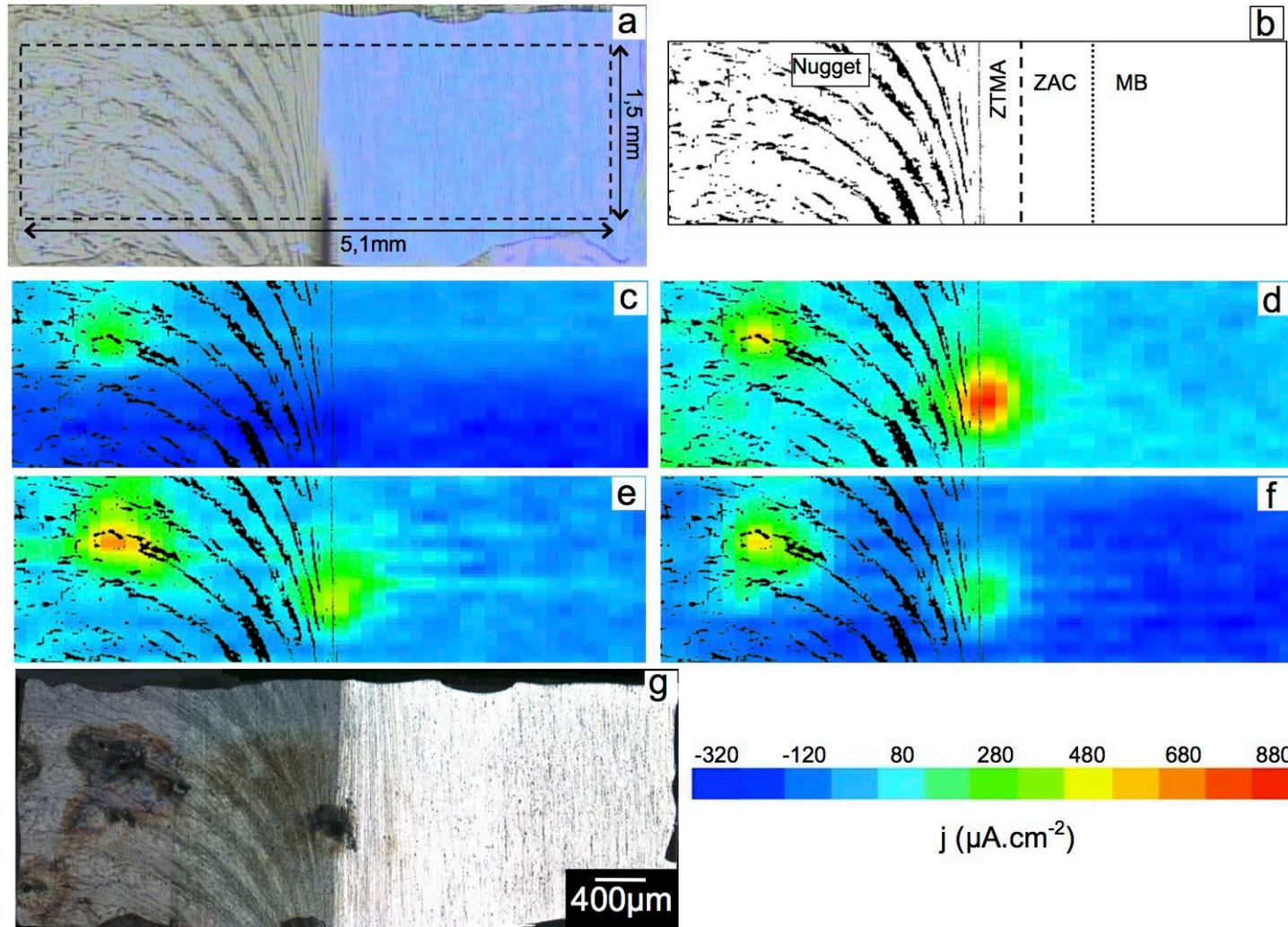


Figura 26: **a)** MO da solda FSW anodizada na liga 7050 mostrando área exposta à solução (moldura de epóxi) e área varrida (linha tracejada). **b)** Imagem binária da área varrida em (a). **c-f)** Mapas sequenciais de densidade de corrente para tempos de exposição de (c) 2h, (d) 2,5h, (e) 3,0h e (f) 3,25. **g)** MO da mesma amostra após exposição de 3,75h. As varreduras foram feitas sob polarização anódica de -390 mV/SHE, em 0,1M NaCl

e está mostrada na Figura 27a. A comparação entre densidades de corrente globais e mapas de SVET facilita a interpretação de ambos resultados e fornece informação de eventos de corrosão localizada que podem ocorrer fora da área varrida por SVET.

A aquisição do mapa mostrado Figura 26c teve início depois de 2 h de exposição ao eletrólito. Os mapas plotados antes desse tempo mostraram valores de densidade de corrente (j) muito baixos, podendo ser desconsiderados. A densidade de corrente global é praticamente zero durante a primeira 1,5 h de teste (Fig.27a). Como nos resultados de cronoamperometrias anteriormente mostrados, parece haver um tempo de incubação durante o qual processos lentos ocorrem, tais como a retirada de ar e preenchimento dos poros com eletrólito e o ataque e migração dos íons Cl^- através da camada barreira, no fundo dos poros. Depois disso, a corrente começa a subir lentamente, o que pode ser resultado de processos de oxidação e despassivação causados pela penetração de Cl^- . Logo antes de $t = 2$ h, a corrente tem um pico repentino. Esse pico pode ser atribuído à nucleação da corrosão por pites e, portanto, a região anódica na zona do nugget da Figura 26c pode ser identificada como o local do primeiro pite.

A Fig. 26d mostra o mapa de densidade de corrente cuja varredura iniciou em $t = 2,5$ h. O primeiro pite continua ativo e agora aparece uma segunda zona fortemente anódica na fronteira entre nugget e ZTMA, com correntes chegando a $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Além disso, outra região anódica é encontrada no canto inferior esquerdo do mapa. As correntes positivas medidas naquele local podem resultar de um processo de corrosão localizada ocorrendo fora da área varrida pelo eletrodo. Ambas as novas regiões anódicas podem ser causadas pela nucleação e crescimento de pites. Isso é confirmado ao analisarmos a imagem de MO da amostra após o teste (Fig. 26g), onde pites podem ser encontrados em ambas as regiões. No gráfico mostrando a corrente global (Fig. 27a), um pico é encontrado logo antes do início desta varredura ($t = 2,5$ h) e um logo após. Considerando que cada varredura levou 7 min para ser feita, os dois picos de corrente podem ser correlacionados com os respectivos dois pites. Os próximos dois mapas (Fig.

26e-f) indicam diminuição da corrente do pite no canto inferior esquerdo, bem como modificação do formato da primeira zona anódica. Com suporte da Fig. 26g, é possível dizer que essa zona anódica mudou de formato por causa de novos pites nucleados adjacente ao primeiro.

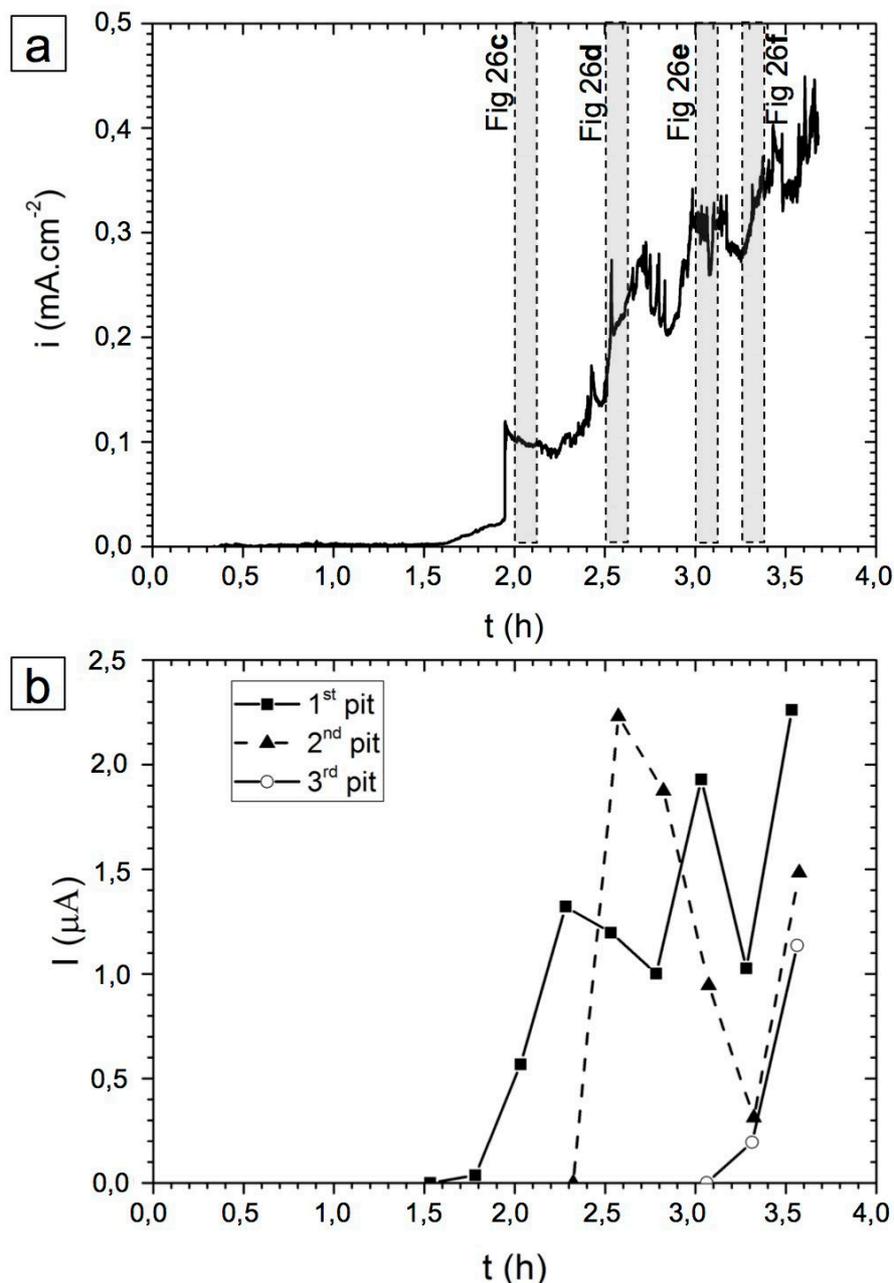


Figura 27: a) Transiente de densidade de corrente global (i) da liga 7050 anodizada durante medições de SVET com polarização anódica. b) Transientes de corrente para pites calculados individualmente dos mapas de SVET.

Como observado na micrografia ótica, a zona do *nugget* e a fronteira entre *nugget* e ZTMA sofreram corrosão por pites. De fato, o *nugget* e sua

fronteira com a ZTMA no lado do avanço apresentaram um óxido anódico com espessura até 50% menor do que em outras zonas e no MB (Fig. 19 e 20). Como essas regiões tem uma camada porosa mais fina, a permeação de eletrólito tende a acontecer mais rapidamente, permitindo a penetração de ânions Cl^- e ataque ao filme barreira. Daí em diante, a dissolução de metal é promovida por Cl^- e a corrosão por pites se inicia. Além disso, defeitos nessas regiões podem facilitar a penetração de Cl^- e assim promover a corrosão por pites. Nota-se que pites encontrados na zona do *nugget* da Fig. 26g estão localizados principalmente sobre linhas em forma de arco características desta zona. Essas linhas se tornam aparentes após a anodização e tem o mesmo formato das linhas em que os defeitos de soldagem estão alinhados. Defeitos provenientes do processo de soldagem resultam em um óxido defeituoso na anodização (ver Fig. 19e), devido ao acesso dificultado do eletrólito ou ao aprisionamento de bolhas de O_2 e bloqueio parcial da superfície. O óxido anódico é provavelmente menos protetor nessas regiões (menos espesso ou com mais falhas), tornando-se local preferencial para corrosão por pites.

A evolução da corrente no tempo para cada pite pode ser obtida através da análise de mapas sequenciais de SVET. As correntes positivas associadas a cada pite mostrado nos mapas de SVET foram integradas (pelo método numérico de integração por retângulos) para cada mapa, e os resultados estão apresentados na mesma escala de tempo na Figura 27b. Após a nucleação, a corrente cresce aproximadamente linearmente com o tempo, alcançando um valor máximo logo acima de $2 \mu\text{A}$ por pite. Comparando a Fig. 27a (densidade de corrente global) com a Fig. 27b, observa-se que as elevações de correntes individuais de pites estão em concordância com aumentos na densidade de corrente global. Se a área exposta de $11,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ é levada em consideração (área total de exposição), a corrente global ainda resulta em valores ($10 \mu\text{A} < I_{\text{global}} < 40 \mu\text{A}$) que são uma ordem de magnitude maiores que as correntes de pite integradas de mapas de SVET. A diferença entre os valores pode ser fruto da incapacidade de se medir a corrente total para cada pite, uma vez que o eletrodo vibratório varria a superfície a $50 \mu\text{m}$ de distância, não sendo medida

a corrente diretamente na boca do pite. Fora isso, o eletrólito mais concentrado na boca do pite causa aumento da condutividade local, fazendo com que o eletrodo meça diferenças de potencial menores e calcule valores de corrente menores que os reais. Logo, a queda da corrente de cada pite depois de atingir um máximo não necessariamente reflete a repassivação parcial do mesmo, já que o eletrólito tende a atingir concentrações iônicas localmente maiores com o tempo na boca dos pites e o valor de condutividade utilizado nos cálculos de corrente é o do eletrólito como um todo.

A Figura 28 mostra a corrente global atingida durante o ensaio de SVET para uma amostra da solda FSW anodizada sem selagem (a mesma da Fig. 27) e outra selada. A amostra selada apresenta um valor muito próximo de zero durante todo o ensaio, com leves oscilações que não podem ser vistas nessa escala. Mesmo após $t = 12\text{h}$, a amostra não apresentou sinais de corrosão aparentes, o que fez com que os mapas de densidade de corrente obtidos por SVET fornecessem valores muito baixos ($< 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), na ordem do ruído.

Comparando-se as densidades de corrente global durante SVET com as cronoamperometrias da Figura 24, nota-se que a região da solda FSW anodizada sem selagem apresentou tempo de incubação semelhante às amostras do material base nas mesmas condições. A taxa de elevação da corrente, no entanto, é muito maior no caso da região da solda, atingindo-se cerca de $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ em 3 h, tempo que a amostra do MB anodizado levou para atingir $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isso, em associação com mapas de SVET que indicam a nucleação de pites preferencialmente na região do nugget e fronteira com ZTMA, permite dizer que o óxido de anodização sulfúrica é menos protetor na região das soldas FSW. Amostras da região da solda anodizadas e seladas, no entanto, não aparentam sofrer corrosão preferencial na região da solda no tempo de imersão e eletrólito empregados. Todavia, é plausível que, para tempos mais longos de ensaio, o comportamento seja análogo ao das amostras não seladas.

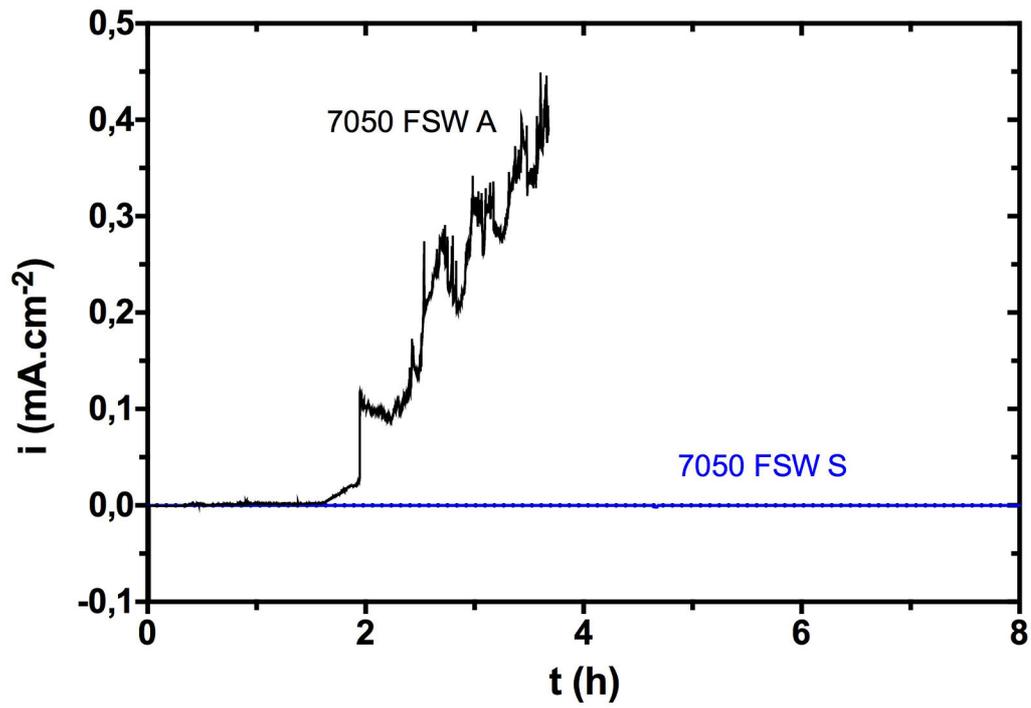


Figura 28: Densidade de corrente global durante SVET com polarização anódica para uma amostra da solda anodizada (7050 FSW A) e uma anodizada com selagem (7050 FSW S).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com exceção dos locais onde há precipitados grosseiros dissolvidos, encontra-se uma interface metal/óxido plana (Fig. 21a-b) e espessura de óxido constante (Fig. 19a-b) nas regiões MB, ZAC e ZTMA. Isso é esperado quando a taxa de crescimento de um óxido poroso é governada pelo mesmo processo ao longo da interface metal/óxido. O transporte de espécies através da camada barreira no fundo dos poros é normalmente considerado o passo limitante durante os estágios iniciais de formação do óxido [46]. Conforme a camada de óxido cresce, pode-se esperar que processos de transporte por difusão ou migração ao longo dos poros gradualmente limitem a taxa de formação da camada. Isso poderia explicar o fato de que a frente de óxido em camadas grossas ($\approx 10 \mu\text{m}$) não avança mais rapidamente durante a dissolução de precipitados $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ grosseiros (Fig. 19b). Todavia, após a dissolução de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e a formação de um óxido (ou hidróxido) menos denso preenchendo o vazio deixado pelo precipitado, o transporte é favorecido nessa região, favorecendo a formação do filme e resultando em uma camada de óxido localmente mais espessa.

O tamanho e a distribuição dos precipitados podem influenciar a formação do filme anódico. Como anteriormente mostrado em alguns estudos, o comportamento de intermetálicos em H_2SO_4 geralmente difere daquele da matriz, levando a um avanço localmente mais rápido da frente metal/óxido no caso de precipitados ricos em Cu [16, 18] ou a um bloqueio local da oxidação do metal, como no caso de precipitados ricos em Si e Fe [17]. Portanto, distribuição de correntes e espessuras de óxido não homogêneas seriam esperadas.

No presente estudo, em comparação ao óxido obtido sobre o MB, camadas de óxido mais finas e com interfaces mais grosseiras foram observadas no *nugget*, onde precipitados $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ são menores devido a quebra e redissolução e a fase η (MgZn_2 semi-coerente ou incoerente) está em maior concentração. Além disso, foram encontradas camadas de óxido mais espessas sobre ZAC e ZTMA, onde a dureza é menor (Fig. 17) e, logo, ocorreu dissolução de zonas GP MgZn_2 e coalescimento de η . Isso indica

que esses dois precipitados afetam a taxa de formação do óxido diferentemente. A comprimento de onda da rugosidade da interface metal/óxido está na mesma ordem de magnitude da distância entre precipitados η vizinhos (centenas de nm). É possível que precipitados da fase η atrasem o avanço da interface metal/óxido devido à sua dissolução mais lenta, limitando a espessura final da camada de óxido no *nugget*.

Outra importante característica de FSW que poderia afetar a formação do filme de óxido anódico é a forte deformação plástica, especialmente na ZTMA, onde o efeito da deformação não é mitigado pelo fenômeno de recristalização. Todavia, estudos recentes com alumínio puro deformado até 80% mostraram que a deformação não teve nenhum efeito na espessura de filmes de óxido anódico poroso [47]. A mesma observação foi feita com alumínio 99,1% anodizado depois de deformado por ECAP (*equal channel angular pressing*) [48]. Esse processo causa quebra de precipitados como em FSW. No entanto, diferentemente de FSW, ECAP não interfere na distribuição de elementos de liga presentes na matriz e em precipitados. A distribuição de elementos, no entanto, tem influência considerável sobre a formação do filme anódico. Para o elemento de liga Cu em solução sólida, a acumulação logo abaixo do óxido [49] e a maior voltagem estacionária [50] durante anodização galvanostática indicam que uma força motriz maior é necessária na presença de Cu. Para ligas Al-Zn-Mg, por outro lado, foi reportado que a voltagem de anodização é mais baixa quando os elementos de liga estão em solução sólida [51]. No presente trabalho, os transientes de voltagem para anodização sulfúrica galvanostática foram levemente mais baixos para filmes produzidos na região da solda FSW, em comparação ao material base da liga 7050. A recristalização que ocorre durante FSW (na região do *nugget*) indica que são atingidas altas temperaturas, nas quais a solubilidade dos elementos de liga é consideravelmente maior. Mesmo a forte deformação plástica pode contribuir para o aumento da solubilidade, efeito que se faz uso em *mechanical alloying* [52], porém não há dados disponíveis para o fenômeno estudado aqui.

Os resultados mostraram que, após anodização sulfúrica, uma maior suscetibilidade à corrosão é observada na região do *nugget* em comparação às outras zonas. É possível que o uso de outros banhos de anodização possa produzir óxidos menos suscetíveis à variação microestrutural imposta por FSW. O processo de selagem das camadas de óxido se mostrou fundamental no aumento da resistência à corrosão das mesmas, inclusive na região da solda. Porém, é necessário estudar mais profundamente a relação entre microestrutura e o processo de selagem.

6 CONCLUSÕES

1. Os filmes de óxido poroso obtidos por anodização sulfúrica da junta sobreposta AA7050-AA2024 soldada por *friction stir welding* (FSW) apresentam uma menor espessura (até 50%) e uma maior rugosidade da interface metal/óxido na região do *nugget*.

2. A resistência à corrosão por pites dos filmes de óxido obtidos é inferior na região do *nugget*, devido à menor espessura final do filme e aos defeitos gerados durante a soldagem nessa região, onde óxidos ainda mais irregulares são produzidos.

3. Precipitados de Al_7Cu_2Fe se dissolvem durante a anodização, deixando vazios que promovem o avanço da interface metal/óxido e produzindo camadas localmente mais espessas. A maior quantidade de finos precipitados endurecedores η no *nugget* está associada a camadas anódicas mais finas e interfaces metal/óxido mais rugosas.

4. A anodização porosa e o processo de selagem dificultam não apenas a nucleação da corrosão por pites, como também o crescimento de pites estáveis, limitando o prosseguimento da corrosão.

5. Foi possível calcular correntes individuais de pites a partir da integração de densidades de correntes provenientes de mapas de SVET. A aplicação quantitativa dessa técnica, porém, é limitada pela falta de conhecimento da crescente condutividade do eletrólito na boca dos pites durante seu crescimento.

6. Apesar dos defeitos observados, o processo de anodização sulfúrica quando associado a uma posterior selagem tem êxito na proteção contra a corrosão localizada de soldas FSW da liga 7050.

7 REFERÊNCIAS

- [1] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1999.
- [2] A.S.M.I.H. Committee, ASM Handbook, Volume 02 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, in, ASM International, 1990, pp. 1118-1128.
- [3] Y. Baek, G.S. Frankel, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Corrosion of Phases in AA2024, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) B1-B9.
- [4] K.S. Ghosh, M. Hilal, S. BOSE, Corrosion behavior of 2024 Al-Cu-Mg alloy of various tempers, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23 (2013) 3215-3227.
- [5] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, Corrosion Science, 39 (1997) 495.
- [6] W. Zhang, G.S. Frankel, Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1193-1210.
- [7] G. Sha, A. Cerezo, Characterization of precipitates in an aged 7xxx series Al alloy, Surface and Interface Analysis, 36 (2004) 564-568.
- [8] P. Jia, Y. Cao, Y. Geng, L. He, N. Xiao, J. Cui, Studies on the microstructures and properties in phase transformation of homogenized 7050 alloy, Materials Science and Engineering: A, 612 (2014) 335-342.
- [9] J.A. Moreto, C.E.B. Marino, W.W. Bose Filho, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication, Corrosion Science, 84 (2014) 30-41.
- [10] J.-h. Liu, M. Li, S.-m. Li, M. Huang, Effect of the microstructure of Al 7050-T7451 on anodic oxide formation in sulfuric acid, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 16 (2009) 432-438.
- [11] V.F. Henley, Anodic Oxidation of Aluminium And its Alloys, 1 ed., Pergamon, 1982.
- [12] W. Lee, S.-J. Park, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization Templated Synthesis of Functional Nanostructures, Chemical Reviews, 114 (2014) 7487-7556.
- [13] R. Villanova, Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas de alumínio anodizadas em meio sulfúrico, in: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2003.

- [14] T.P. Hoar, G.C. Wood, The sealing of porous anodic oxide films on aluminum, *Electrochimica Acta*, Vol. 7 (1962) 333-353.
- [15] SAE AMS2471H, Anodic Treatment of Aluminum Alloys: Sulfuric Acid Process, Undyed Coating, in, SAE International, 2014, pp. 7.
- [16] L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczuk, L. Katgerman, AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature using different current waveforms, *Surface and Coatings Technology*, 165 (2003) 232-240.
- [17] L.E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Duszczuk, L. Katgerman, Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1127-1140.
- [18] M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon, G.E. Thompson, The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2489-2497.
- [19] J.-P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J.-P. Bonino, R. Bes, Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3, *Thin Solid Films*, 371 (2000) 183-190.
- [20] X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu, H. Habazaki, Anodic oxidation of an Al-2 wt% Cu alloy: effect of grain orientation, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1089-1094.
- [21] L. Iglesias-Rubianes, S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke, Cyclic oxidation processes during anodizing of Al-Cu alloys, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7148-7157.
- [22] R.S. Mishra, Z.Y. Ma, Friction Stir Welding and Processing, *Materials Science and Engineering*, R 50 (2005) 1-78.
- [23] M.M. Attalah, H.G.S. Salem, Friction stir welding parameters: a tool for controlling abnormal grain growth during subsequent heat treatment, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 51-59.
- [24] B.T. Gibson, D.H. Lammlein, T.J. Prater, Friction stir welding: Process, automation, and control, *Journal of Manufacturing Processes*, 16 (2014) 56-73.
- [25] T.U. Seidel, A.P. Reynolds, Visualization of the material flow in AA2195 friction-stir welds using a marker insert technique, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32A (2001) 2979-2884.
- [26] Y.H. Zhao, S.B. Lin, F.X. Qu, L. Wu, Influence on Pin geometry on a material flow in friction stir welding process, *Materials Science and Technology*, 22(1) (2006) 45-50.
- [27] G.S. Frankel, Z. Xia, Localized Corrosion and Stress Corrosion Cracking Resistance of Friction Stir Welded Aluminum Alloy 5454, *CORROSION*, 55 (1999) 139-150.

- [28] E. Bousquet, A. Poulon-Quintin, M. Puiggali, O. Devos, M. Touzet, Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3026-3034.
- [29] J. Corral, E.A. Trillo, Y. Li, L.E. Murr, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 2117.
- [30] J.B. Lumsden, M.W. Mahoney, G. Pollock, C.G. Rhodes, *Corrosion*, 55 (1999) 1127.
- [31] F. Hannour, A.J. Davenport, M. Strangwood, Proceedings of the International Symposium on Friction Stir Welding, in: , Gothenburg, Sweden, 2000.
- [32] C.S. Paglia, L.M. Ungaro, B.C. Bitts, *Friction Stir Welding and Processing II*, TMS, 2003.
- [33] G. Biallas, R. Braun, C.D. Donne, Proceedings of the First International Symposium on Friction Stir Welding, in, USA, 1999.
- [34] J.C.B. Bertencello, S.M. Manhabosco, L.F.P. Dick, Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique, *Corrosion Science*, 94 (2015) 359-367.
- [35] U. Donatus, G.E. Thompson, X. Zhou, Anodizing Behavior of Friction Stir Welded Dissimilar Aluminum Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C657-C665.
- [36] P. Atz Dick, G.H. Knörnschild, L.F.P. Dick, Anodising and corrosion resistance of AA 7050 friction stir welds, *Corrosion Science*, 114 (2017) 28-36.
- [37] SVET: Scanning Vibrating Electrode Technique - Manual de Utilização, GECEA - IST.
- [38] R. Freeman, 1 - New welding techniques for aerospace engineering A2 - Chaturvedi, M.C, in: *Welding and Joining of Aerospace Materials*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 3-24.
- [39] J. Adamowski, C. Gambaro, E. Lertora, M. Ponte, M. Szkodo, Analysis of FSW welds made of aluminium alloy AW6082-T6, *Archives of Materials Science and Engineering*, 28 (2007) 453-460.
- [40] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4202-4215.
- [41] K. Shen, J.-I. Chen, Z.-m. Yin, TEM study on microstructures and properties of 7050 aluminum alloy during thermal exposure, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 1405-1409.
- [42] C. Mondal, A.K. Mukhopadhyay, On the nature of T(Al₂Mg₃Zn₃) and S(Al₂CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 391 (2005) 367-376.

- [43] Q. Van Overmeere, J. Proost, Stress-affected and stress-affecting instabilities during the growth of anodic oxide films, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 10507-10515.
- [44] H. Kaesche, *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*, Springer, 2003.
- [45] M.J. Bartolomé, V. López, E. Escudero, G. Caruana, J.A. González, Changes in the specific surface area of porous aluminum oxide films during sealing, *Surface and Coating Technology*, 200 (2005) 4530-4537.
- [46] M.M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 11 (1993) 243-294.
- [47] W.J. Stępniewski, M. Michalska-Domańska, M. Norek, E. Twardosz, W. Florkiewicz, W. Polkowski, D. Zasada, Z. Bojar, Anodization of cold deformed technical purity aluminum (AA1050) in oxalic acid, *Surface and Coatings Technology*, 258 (2014) 268-274.
- [48] O. Jilani, N. Njah, P. Ponthiaux, Corrosion properties of anodized aluminum: Effects of equal channel angular pressing prior to anodization, *Corrosion Science*, 89 (2014) 163-170.
- [49] M.A. Páez, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, Y. Sepúlveda, J.H. Zagal, A. Monsalve, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, On understanding the effect of benzotriazole during barrier-film growth on Al-Cu alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2003) 442-449.
- [50] S. Wernick, R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, Robert Draper Ltd., Teddington, 1964.
- [51] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J.P. Chopart, A.L. Daltin, Y. Bouznit, Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, *Surface and Coatings Technology*, 235 (2013) 676-684.
- [52] B.S. Murty, M.M. Rao, S. Ranganathan, Proceedings of the First International Conference on Nanostructured Materials Nanocrystalline phase formation and extension of solid solubility by mechanical alloying in Ti-based systems, *Nanostructured Materials*, 3 (1993) 459-467.

8 PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DESTE ESTUDO

Pedro Atz Dick, Gerhard H. Knörschild, Luís F.P. Dick, **Anodising and corrosion resistance of AA 7050 friction stir welds**, Corrosion Science, Volume 114, January 2017, Pages 28-36, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.015>.

Pedro Atz Dick, Gerhard Knörschild, Luis F. P. Dick, **Avaliação da resistência à corrosão de ligas Al soldadas por FSW e posteriormente anodizadas**. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Apresentação oral. Uberlândia, Brasil. Agosto de 2015

P. A. Dick, J. C. B. Bertoncello, D. Wendt, G. Knörschild, L. F. P. Dick, **Corrosion resistance of dissimilar welds anodized before or after the FSW process**. Oral presentation at the VII Aluminium Surface Science & Technology Meeting. Madeira, Portugal. May 2015.