

Faculdade de Tecnologia de São Paulo
CURSO SUPERIOR EM TECNOLOGIA EM MATERIAIS

ALINE DE FÁTIMA DA SILVA SANTOS

**COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS
AERONÁUTICAS AA2198-T851 E AA2024-T3**

SÃO PAULO /SP

2ºSEMESTRE/2014

Faculdade de Tecnologia de São Paulo
CURSO SUPERIOR EM TECNOLOGIA EM MATERIAIS

ALINE DE FÁTIMA DA SILVA SANTOS

**COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS
AERONÁUTICAS AA2198-T851 E AA2024-T3**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Tecnologia de São Paulo para a obtenção do título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Materiais Metálicos.

Orientadora: Prof. Dra. Isolda Costa

SÃO PAULO /SP
2º SEMESTRE/2014

ALINE DE FÁTIMA DA SILVA SANTOS

**COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS
AERONÁUTICAS AA2198-T851 E AA2024-T3**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Tecnologia de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Materiais Metálicos, sob orientação da Prof. Dra. Isolda Costa.

Data da aprovação: __/__/____

Orientadora: Prof^a. Dra. Isolda Costa

Prof. Dr. Marcos Domingos Xavier

Prof^a. Dra Vera Rosa Capelossi

Aos meus pais Andréia e Gilson, à minha
vó Neusa, aos meus irmãos Andressa e
Júnior e ao meu noivo Felipe por
acreditarem em mim até quando eu
mesma não acreditava.

Aline

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo Àquele está ao meu lado todos os dias. Obrigada Deus pelo dom da vida, por me dar saúde e força para sempre seguir em frente.

A todos os meus familiares, por me incentivarem, acreditarem em mim e principalmente por entenderem meus momentos de ausência. Em especial à minha mãe Andréia; simplesmente não tenho palavras para descrever e agradecer o exemplo de mulher que a senhora é para mim.

Ao meu noivo, Felipe, um dos principais responsáveis por eu estar onde estou hoje. Obrigada pela confiança e por permitir que eu cresça ao seu lado.

À minha orientadora Dra. Isolda Costa, por ter me dado a oportunidade de fazer parte desse fantástico grupo de pesquisa. Obrigada pela confiança, orientação, paciência e exemplo.

Ao Dr. Marcos Crivelaro, que em uma conversa aleatória nas aulas de Resistência dos Materiais me apresentou à Dra. Isolda.

À todos do Laboratório de Corrosão do Centro de Ciências e Tecnologia em Materiais, em especial ao Dr. José Mário (que logo quando cheguei já me fez situar ao ambiente de trabalho com atividades paralelas a linha da minha pesquisa, e também pelas músicas durante aqueles dias intermináveis na sala de preparação de amostras), a Dra. Maysa Terada (pelas micrografias feitas, discussões que na maioria das vezes acabavam em compras e risadas) e a Dra. Fernanda Queiroz (pelas conversas sobre os mais variados assuntos, afinal, colocar o laboratório em ordem leva tempo, paciência e muito café para repor as energias).

Aos meus amigos (em especial Gleicy Lima, Mariana Vicente e Rafael Denaldi) que aos trancos e barrancos estão concluindo o curso de Tecnologia em Materiais; só quem passou ou esta passando por todas as matérias, sabe o quanto isso é gratificante.

Ao laboratório LNnano pela liberação do uso dos microscópicos para a realização das micrografias

Ao processo CNPq 480141/2012-6 pelo apoio financeiro durante a realização do projeto de pesquisa de Iniciação Científica

À todos que direta ou indiretamente ajudaram na execução deste trabalho de conclusão de curso.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcuta

RESUMO

As ligas de alumínio da série 2XXX são muito utilizadas na indústria aeronáutica devido às boas propriedades mecânicas associadas com baixo peso que as mesmas apresentam. Nos últimos anos, novos tipos de ligas vêm sendo desenvolvidas, e entre elas encontra-se presente a liga AA2198-T851 que é considerada da terceira geração das ligas Al-Cu-Li. O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento frente à corrosão da liga AA2198-T851, comparando-a com AA2024-T3, que atualmente é bastante utilizada em aeronaves. A microestrutura das ligas (com e sem imersão em diferentes tempos em eletrólito de NaCl 0,01M) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por energia dispersiva de raio-x (EDS). O comportamento eletroquímico foi monitorado por espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo. Os resultados desde as primeiras horas de imersão mostraram uma menor resistência à corrosão localizada para a liga AA2198-T851 quando comparada com a AA2024-T3, com formação de pites profundos. O ataque na liga Al-Li foi associado ao tipo de tratamento termomecânico a que a mesma foi submetida o qual gerou formação de precipitados alinhados no sentido da laminação e também em contornos de grão e de subgrão.

Palavras-chave: Ligas de Alumínio. Indústria Aeronáutica. Microestrutura. Corrosão.

ABSTRACT

Aluminum alloys of the 2XXX series are largely used in the aerospace industry due to good mechanical properties associated with low weight that they present. In recent years, new types of alloys are being developed, and among them is present in the AA2198-T85 alloy is considered to be the third generation of Al-Cu-Li alloys. This paper aims to study the behavior concerning corrosion AA2198-T851 alloy, comparing it with AA2024-T3, which is currently widely used in aircraft. The microstructure of the alloys (with and without immersion in different times in electrolyte NaCl 0.01M) were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray (EDS). The electrochemical behavior was monitored by electrochemical impedance spectroscopy as a function of time. The results from the first hours of immersion showed less resistance to localized corrosion for AA2198-T851 alloy compared to the AA2024-T3, forming deep pits. The attack on the Al-Li alloy was associated with the type of thermomechanical treatment which it was submitted that generated the formation of precipitates aligned along the rolling direction and at grain and subgrain boundaries.

Keywords: Aluminium alloys. Aerospace Industry. Microstructure. Corrosion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 .Alumínio puro e suas características	16
3.2 Aplicação do alumínio na indústria aeronáutica	16
3.3 Ligas de alumínio.....	17
3.4 Classificação das ligas de alumínio	17
3.5 Endurecimento por precipitação em ligas de Al-Cu	19
3.6 Ligas de Al-Li	21
3.7 Liga AA2024-T3	23
3.8 Tipos de corrosão comuns no alumínio	24
3.8.1 Corrosão por pite	24
3.8.2 Corrosão intergranular	25
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Metodologia	28
4.2.1 Preparo das amostras	28
4.2.2 Caracterização microestrutural por MEV e análises semiquantitativas por EDS – espectroscopia de energia dispersiva	28
4.2.3 Ensaio eletroquímicos.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 Análise microestrutural.....	30
5.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	34
6. CONCLUSÕES	47
7. BIBLIOGRAFIA	48
8. ANEXOS	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alumínio com seus principais elementos de liga e aplicações.....	18
Tabela 2 - Composição química (% massa) das ligas utilizadas	27
Tabela 3 - Composição dos precipitados apresentados na Figura 7 para a liga AA2024.	33

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de operações para o tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas que são produzidas.....	20
Figura 2 - Célula eletroquímica horizontal utilizada para os ensaios de EIS	29
Figura 3 - Microestrutura da liga AA2198-T851. MEV 1000x	30
Figura 4 - Microestrutura da liga AA2198-T851, identificando pelos quadrados as regiões de aglomeração dos IMs e pelos círculos as regiões com os IMs mais isolados e a PFZ. MEV, 1000x.	31
Figura 5 - Morfologias dos IMs que apresentaram (a) e (b) alto, (c) médio e (d) baixo teor em cobre. MEV 10000x (a,b e c) e 25000x (d).	32
Figura 6 - Microestrutura da liga AA2024-T3 com setas indicando o deslocamento dos precipitados. MEV 1000x	32
Figura 7 - Principais IMs para a liga AA2024-T3, tipo (a) tipo S e (b) Al-Cu-Mn-Fe	33
Figura 8 - Deslocamento dos precipitados indicados pelas setas para a liga AA2198-T851. MEV 5000x	34
Figura 9 - Diagramas de Nyquist para (a) AA2198-T851 e (c) AA2024-T3 e diagramas de ângulos de fase correspondentes a liga (b) 2198-T851 e (d) AA2024-T3.	35
Figura 10 - Diagrama do ângulo de fase para as ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 em eletrólito 0,01M representando (a) com (b) sem a resistência da solução.	35
Figura 11 - Diagramas de (a) Nyquist e de (b) ângulo de fase para 2h de exposição ao eletrólito 0,01 M de NaCl.	37
Figura 12 – (a) e (b) Ataques na superfície da liga AA2198-T851 após 2h de imersão em eletrólito de NaCl 0,01 M. MEV (a)200x e (b)2500x.	37
Figura 13 - Ataque na superfície das ligas AA2024-T3 após 2h de imersão em eletrólito de NaCl 0,01 M. MEV 1000x.....	38
Figura 14 - Circuito equivalente proposto para ajustes dos dados obtidos até 9h em exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.....	39
Figura 15 - Circuito equivalente proposto para ajustes dos dados obtidos a partir de 11h em diante de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.	39
Figura 16 - Evolução (a) Rox e (b) CPEox durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.....	40
Figura 17 - Micrografias das ligas (a) AA2198-T851 e (b) 2024-T2, após 7h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M. MEV, 1000x.	40
Figura 18 - Evolução (a) Rct, (b) CPEdl e (c) α_2 durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.	41
Figura 19 - Evolução (a) Rcorr, (b) CPEcorr e (c) α_{corr} durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.....	42
Figura 20 - (a) Micrografias da liga AA2198-T851 com 7h de exposição ao eletrólito e (b) aumento da região mais atacada referente à figura (a). MEV, (a) 200x e (b)2000x).....	43

Figura 21 - Micrografias da liga AA2198-T851 após 24h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M. MEV, 500x	44
Figura 22 - Micrografia da liga AA2024-T3 após (a)24h e (b) 48h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M. MEV (a)1000x e (b) 2500x.	44
Figura 23 - Amostra AA2198-T851 embutida em baquelite, com formação de pites próximo as bordas.	45
Figura 24 – Micrografia da superfície da liga AA2198-T851 após 24h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M apresentando esfoliação na liga.	45
Figura 25 - Secção transversal de amostra da liga AA2198-T851 exposta por 24h ao eletrólito de NaCl 0,01M.	45

1. INTRODUÇÃO

A indústria aeronáutica está constantemente procurando materiais leves e que apresentem elevada resistência mecânica a fim de diminuir custos operacionais das aeronaves. Além destas propriedades, os materiais para uso neste tipo de indústria devem apresentar resistência à corrosão em diferentes ambientes.

Anualmente, a corrosão custa para a indústria aeronáutica milhões de reais em reparos e manutenções das aeronaves [PEELER, 2002]. Neste sentido, o controle da corrosão é de fundamental importância para aumentar a confiabilidade e vida útil das estruturas metálicas.

Ligas de alumínio de elevada resistência mecânica são caracterizadas por microestruturas complexas que têm sua origem na adição de elementos de liga. Tratamentos térmicos ou termomecânicos podem ainda ser realizados para obtenção de propriedades mecânicas adequadas às condições de uso. Ligas com alta relação resistência mecânica/peso são muito utilizadas em elementos estruturais de aeronaves. Como exemplo, pode-se citar as ligas da série 2XXX, que possuem Cu e Mg como principais elementos de liga e são utilizadas em estruturas de aeronaves, rebites, rodas de caminhões e em diversas aplicações estruturais [BUCHHEIT et al., 1997].

A busca por ligas com alta resistência mecânica e menor densidade levou ao desenvolvimento, nos Estados Unidos, das ligas de Al-Li, que foram desenvolvidas em gerações, as mais atuais sendo consideradas de 3ª geração [TSIVOULAS, 2010].

Ligas de Al-Li são empregadas na indústria aeronáutica, como a liga AA2198 que apresenta microestrutura controlada. A adição de Li à liga causa uma redução considerável no peso da estrutura das aeronaves. Segundo a literatura [SADHAN et al., 2004; MORETO et al. 2011; ENRIQUE et al., 1987], a cada 1% em peso de Li adicionado ao alumínio, tem-se uma redução de cerca de 3% na densidade final e um aumento em média de 6% no módulo de elasticidade da liga (aumento da rigidez do material). A redução total em peso da aeronave pode chegar a aproximadamente 15%.

Além da redução em peso, as ligas de Al-Li foram desenvolvidas para exibirem propriedades mecânicas superiores quando comparadas com as ligas de Al

convencionais, especificamente maior resistência mecânica e à fadiga, menor taxa de propagação de trincas e maior resistência à fratura em temperaturas criogênicas. Entretanto, de acordo com SADHAN et al., (2004), mesmo apresentando tais vantagens, tais ligas ainda apresentam baixa ductilidade e menor tenacidade à fratura, principalmente na direção da espessura. Além disso, as propriedades mecânicas destas ligas são afetadas pelo alto grau de textura cristalográfica.

A microestrutura das ligas de Al-Li depende das etapas de fundição e dos tratamentos termomecânicos realizados.

Vários trabalhos de pesquisa foram realizados desde o desenvolvimento inicial destas ligas no sentido de caracterizar as propriedades mecânicas destas, sendo investigado o efeito da adição de elementos de liga, da microestrutura e de tratamentos termomecânicos nas propriedades destas ligas [NISKANEN et al, 1982; TSIVOULAS, 2010]. Pesquisas também foram realizadas para caracterizar a resistência à corrosão associada às solicitações mecânicas, como a corrosão sob tensão. [LI et al., 2005; BRAUN, 2004; XU et al., 2011; MOORE et al., 2008, MORETO et al, 2011] e a corrosão associada a fadiga destas ligas [MORETO, 2012].

Todavia, trabalhos sobre a resistência à corrosão localizada deste tipo de liga sem solicitações mecânicas ainda são muitos escassos e resultados contraditórios em relação aos obtidos neste estudo têm sido apresentados [MORETO et al., 2014]. Assim, o objetivo da presente pesquisa é investigar e acompanhar o início e o desenvolvimento da corrosão localizada na liga AA2198 em presença de íons cloreto e comparar a evolução da corrosão localizada nesta liga com a liga AA2024, esta última de alto uso na indústria aeronáutica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral estudar e comparar a resistência à corrosão localizada das ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 em meio contendo íons cloreto por meio de técnicas microscópicas associadas à técnicas eletroquímicas globais.

2.2 Objetivos Específicos

Para a realização do presente trabalho de conclusão de curso os objetivos específicos foram:

- Caracterizar a microestrutura das ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 como recebida através das técnicas microscópicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de varredura de alta resolução (Field Emission Gun - FEG).
- Investigar o efeito da microestrutura na resistência à corrosão localizada das ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 por meio de técnicas eletroquímicas (espectroscopia de impedância e medidas de potencial de circuito aberto) associadas a técnicas de microscopia.
- Propor modelo de circuito elétrico equivalente para os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para os vários tempos de imersão das ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 em solução de cloreto de sódio na concentração de 0,01 M, visando identificar os mecanismos de corrosão operantes.
- Correlacionar os resultados eletroquímicos com os de caracterização microestrutural.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Alumínio puro e suas características

Segundo dados da *Associação Brasileira de Alumínio (ABAL, 2014)* o alumínio é um metal representativo pertencente ao terceiro período e ao décimo terceiro grupo da tabela periódica. Mesmo sendo o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, é o metal mais novo usado em escala industrial. Como não é encontrado no estado metálico na natureza; sua obtenção é a partir da mineração da bauxita que contém o óxido de alumínio (Al_2O_3).

Seu ponto de fusão é 660°C , considerado baixo quando comparado com outros metais muito utilizados, como por exemplo, o aço que tem seu ponto de fusão aproximado de 1570°C .

Pela excelente combinação de propriedades, o alumínio se torna um dos materiais mais versáteis utilizados na engenharia, na arquitetura e na indústria em geral. Uma das características principais do alumínio é a sua leveza; com peso específico em torno de $2,70 \text{ g/cm}^3$, o que representa 30% do peso do aço ($7,86 \text{ g/cm}^3$) e 35% do peso do cobre ($8,96 \text{ g/cm}^3$).

Quando puro, o alumínio possui condutividade elétrica de 62% da *IACS (International Annealed Copper Standard)*. Levando em conta a sua baixa densidade associada com sua condução, o alumínio pode conduzir tanto quanto um condutor de cobre, sendo que este é mais pesado e relativamente mais caro do que o alumínio.

A variedade de propriedades mecânicas e físicas que podem ser obtidas a partir do alumínio e suas ligas justificam as mais de 300 ligas reconhecidas e as centenas que vem sendo desenvolvidas de acordo com a necessidade de aplicação, tornando-o um metal viável economicamente e cada vez mais atraente a várias aplicações [REIS, 2005].

3.2. Aplicação do alumínio na indústria aeronáutica

A boa resistência mecânica associada à leveza e resistência à corrosão faz das ligas de alumínio materiais de excelência para a indústria aeronáutica. Em uma aeronave, o alumínio corresponde até 80% do peso estrutural [ABAL, 2014]. De

acordo com o *Handbook* [ASM SPECIALTY, 1993] o alumínio é utilizado em praticamente todos os segmentos da indústria de aeronaves, mais especificamente as ligas de Al são aplicadas na fuselagem, motores, acessórios e tanques de combustíveis. Estão presentes nas estruturas de portas, janelas e assentos ou até mesmo no trem de pouso. É um ótimo dissipador de calor, permitindo vôos com altas velocidades com conforto térmico. É resistente a repetidos ciclos de carga e descarga, sendo empregado também, em diversos componentes de segurança da aeronave.

3.3. Ligas de alumínio

O alumínio apresenta baixa resistência mecânica quando puro. O limite de resistência máximo do alumínio puro é 105 MPa. Entretanto, ao combiná-lo com elementos de liga e após tratamentos térmicos e/ou mecânicos, pode atingir limites de resistência comparáveis aos do aço [PALOMINO, 2008].

Nas ligas de alumínio é possível combinar resistência mecânica com resistência à corrosão, condutividade elétrica, usinabilidade, e ductilidade, entre outras propriedades [ABAL, 2014].

3.4. Classificação das ligas de alumínio

Nas ligas, alguns dos elementos conferem a característica principal, como por exemplo, resistência mecânica ou resistência à corrosão, e os outros elementos participam controlando a microestrutura, as impurezas e outros fatores que prejudicam tanto a fabricação quanto a aplicação. [ABAL, 2014].

As ligas de alumínio podem ser divididas em dois grupos: ligas conformadas ou trabalhadas (*wrought alloys*) que são ligas destinadas à fabricação de produtos semi-acabados (placas, chapas, folhas, tarugos, barras e arames) e ligas fundidas (*cast alloys*) que são ligas destinadas à fabricação de componentes fundidos.

A ASTM classifica as ligas trabalháveis com quatro dígitos “XXXX”. O primeiro indica qual é o elemento majoritário na liga; o segundo dígito indica uma variante específica da liga normal, como teor mínimo ou máximo de um determinado elemento, se a liga não possuir tal variante, o segundo dígito é sempre zero. E o terceiro e quarto dígito servem para diferenciar as várias ligas pertencentes ao grupo, não seguindo ordem arbitrária. A classificação compreende desde a série

1XXX (Al comercialmente puro) até a série 8XXX. A tabela 1 apresenta a série, qual o principal elemento de liga e as principais aplicações.

Tabela 1 - Alumínio com seus principais elementos de liga e aplicações

Série	Principal elemento de liga	Aplicação
1XXX	Al puro não ligado com 99,00% mínimo de Al	Equipamentos de indústria química; embalagens (papel alumínio), condutores elétricos e capacitores
2XXX	Cobre	Fuselagem e componentes estruturais de aeronaves
3XXX	Manganês	Indústrias de latas, utensílios de cozinha e tanques de estocagem.
4XXX	Silício	Arames de solda ou como ligas para brazagem de Al (soldagem de Al) e painéis decorativos na construção civil
5XXX	Magnésio	Arquitetura e decoração, embalagens (tampas de latas de Al); suportes para iluminação pública e peças de barcos e navios
6XXX	Magnésio e silício	Reatores nucleares, indústria automotiva, quadros de bicicletas e estruturas soldadas.
7XXX	Zinco	Componentes da indústria aeronáutica, como estruturas, peças móveis e componentes de alta resistência.
8XXX	Elementos como Sn ou Li.	Aeroespacial e criogenia

Fonte: Adaptado de VASODEVAN, 1992.

De acordo com a norma NBR 6835 (2000) têmpera é o estado que o material adquire pela ação das deformações plásticas a frio ou a quente, por tratamentos térmicos ou pela combinação de ambos, que dão às ligas estruturas e propriedades características. Esta norma define que o tratamento térmico é o aquecimento e resfriamento do metal sólido a fim de se obter as condições ou propriedades desejadas através de transformações microestruturais. Os tratamentos térmicos são identificados por letras. No caso das duas ligas usadas no presente estudo, o tratamento térmico é indicado pela letra T, que representa que a liga foi tratada termicamente. Este tipo de tratamento aplica-se aos produtos que sofrem tratamento térmico com ou sem deformação plástica complementar, que produz propriedades

físicas estáveis. A letra "T" deve ser seguida por um ou mais dígitos que indicam a sequência dos processos básicos realizados: tratamentos térmicos ou deformações plásticas.

Nos tratamentos do tipo T, os números de 1 a 10 que seguem a letra indicam seqüências específicas de tratamentos básicos. As ligas usadas neste estudo possuem os tratamentos T3 e T8, os quais significam:

- T3 - solubilizado, encruado e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável. Aplica-se aos produtos que sofrem deformação plástica a frio para aumentar a sua resistência mecânica, depois do tratamento térmico de solubilização, ou nos quais o efeito do encruamento, devido ao endireitamento, é levado em consideração ao serem fixados os limites para as propriedades mecânicas.
- T8 - solubilizado, encruado e depois envelhecido artificialmente. Aplica-se aos produtos que sofrem deformação plástica a frio, após o tratamento térmico de solubilização para aumentar a sua resistência mecânica, ou nos quais o efeito do encruamento, devido ao endireitamento, é levado em consideração ao serem fixados os limites para as propriedades mecânicas;

As designações dos tratamentos de T1 até T10 podem ser seguidas de dígitos adicionais indicando uma variação no tratamento que altera de maneira significativa as características do produto. Por exemplo, os dígitos adicionais 51, visam o alívio de tensões por estiramento e aplicam-se a chapas, barras e vergalhões laminados a frio, após o tratamento térmico de solubilização ou o esfriamento brusco e do processo de conformação a uma temperatura elevada com deformação permanente entre 1,5% a 3%.

3.5. Endurecimento por precipitação em ligas de Al-Cu

Os tratamentos térmicos compreendem as seguintes modalidades: alívio de tensões, recozimento para recristalização e/ou homogeneização, solubilização, precipitação ou envelhecimento, Todos esses tratamentos citados podem ser definidos através do diagrama de fase da liga. [COUTINHO,1980]

De acordo com o *Handbook* [ALLOYS PHASE DIAGRAMS] os diagramas de fase são utilizados na metalurgia e na área de materiais para o desenvolvimento e produção de novas ligas de forma eficiente e econômica. Determinam também qual o tipo de tratamento que a mesma deve ser submetida para adquirir específicas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

Nas ligas, a microestrutura é caracterizada pela proporção e número de fases existentes, e depende de variáveis, como por exemplo, elementos de ligas presentes, suas concentrações e o tratamento térmico da liga. Segue abaixo, uma breve explicação dos tratamentos térmicos realizados para as ligas de Al.

Considerando as ligas de Al da série 2XXX estudadas no presente trabalho, e que contém em sua composição um máximo de 4,9% em peso de Cu, observa-se na Figura 1 que ao se aquecer a temperaturas entre 500 °C e 540 °C por determinado tempo (dentro do campo monofásico) o cobre forma uma solução sólida com o alumínio, fase α .

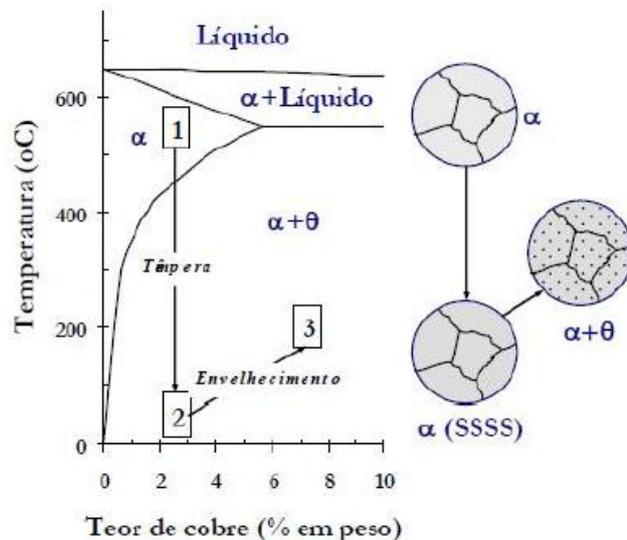


Figura 1 - Diagrama Al-Cu mostrando a sequência de operações para o tratamento térmico de endurecimento por precipitação e as microestruturas que são produzidas
Fonte: MILAN, et al. 2014

Após a solubilização, a liga é resfriada rapidamente, o qual se denomina têmpera. Ao contrário das ligas ferrosas, a têmpera para as ligas não-ferrosas não serve para aumentar a resistência mecânica do material e sim para manter a liga em seu estado bruto de fusão, “congelando” sua estrutura, ou seja, mantém o estado monofásico do material em temperatura ambiente. Este tratamento transforma a liga em uma solução sólida supersaturada em Cu, fase $\alpha(SSSS)$, inibindo a formação da

fase intermediária Al_2Cu . Nesta etapa, segundo COUTINHO (1980), a liga pode ser trabalhada a frio ou rebitada, forjada e laminada.

A terceira etapa, chamada envelhecimento, consiste na precipitação da fase (Θ), na forma de partículas de Al_2Cu , extremamente pequenas e uniformemente distribuídas. É feito com o aquecimento da liga solubilizada que se encontra no estado monofásico, normalmente na faixa de 120 °C – 200 °C; chamado de envelhecimento artificial [COUTINHO, 1980].

A precipitação também pode ser feita à temperatura ambiente, processo conhecido como envelhecimento natural. Entretanto, o fenômeno pode durar vários dias até que seja atingida a estabilidade estrutural da liga [ABAL, 2014]. Esta nova fase endurece a liga e resulta em maior resistência mecânica e à tração, bem como menor resistência à corrosão pela precipitação de fases com atividades eletroquímicas diferentes da matriz [COUTINHO, 1980].

3.6. Ligas de Al-Li

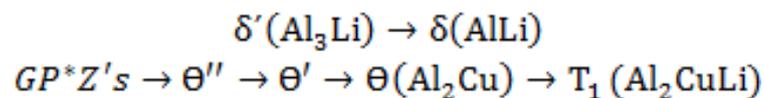
Em 1920, na Alemanha, foi patenteada a produção das primeiras ligas de Al-Li. Entretanto, a comercialização das mesmas ocorreu no final da 2ª Guerra Mundial com a produção da liga AA2020, cuja composição era Al-Cu-Li-Cd, sendo esta considerada da 1ª geração, devido às exigências dos fabricantes de aviões militares [TSIVOULAS, 2010]. Tinham o objetivo de substituir as ligas já existentes por ligas de menores densidades, maior resistência e tenacidade [MORETO, 2012].

Em meados da década de 1980, as ligas Al-Li de 2ª geração foram produzidas, pois com a crise de combustível houve uma grande demanda por estruturas aeroespaciais que apresentassem menor peso possível. Estas ligas tinham mais de 2% em peso de Li [TSIVOULAS, 2010]. Com o aumento do teor de Li diminuía o peso destas, contudo o Li afetava negativamente várias propriedades importantes, como tenacidade à fratura e à tração. Estas ligas tinham alta anisotropia devido à precipitação de fases metaestáveis δ' (Al_3Li) e estáveis δ ($AlLi$). Então, em meados da década de 1980 uma nova geração de ligas Al-Li foi projetada, baseada no sistema Al-Cu-Li, priorizando as aplicações nos setores militares e aeroespaciais. [SANDERS, T.H apud. TSIVOULAS, 2010].

As ligas de 3ª geração, na qual se enquadra a liga AA2198-T851 usada no presente estudo, possuem teores mais baixos de Li dos que as gerações anteriores. Foram desenvolvidas nos Estados Unidos e se tornaram atraentes para aplicações em que se necessita de alta resistência e baixo peso.

A liga AA2198-T851 tem o cobre como principal elemento de liga e outros elementos em menores proporções, como o Fe, Si, Mn, Mg, Cr, Zn, Zr, Li e Ag [GAMBONI et al., 2014]. Elementos como o Cu e Mg promovem o aumento da resistência mecânica da liga por meio de solução sólida e pela precipitação das fases T_1 (Al_2CuLi), θ' (Al_2Cu) ou S (Al_2LiMg). Esses elementos também minimizam a ocorrência de zonas livres de precipitados (PFZ), próximas aos contornos de grão.

Para as ligas que a literatura classifica como ligas de baixo Li, ou seja, abaixo de 2% em peso (caso da liga AA2198), a decomposição da solução sólida supersaturada, chamada de fase (α_{ss}) pode se dar segundo as seguintes reações:



$GP^*Z's$ = Zonas de Guinier–Preston. Consistem em grupos de átomos mais ou menos ordenados na matriz

O endurecimento por precipitação com o Li envolve a formação de uma grande fração de volume de precipitados metaestáveis δ' . Essas fases têm sido observadas em ligas de Al-Li, Al-Mg-Li e Al-Cu-Li. [MORETO, 2012].

A liga AA2198 possui uma fase denominada T_1 (Al_2CuLi) que aumenta a resistência mecânica da mesma. Segundo Sadhan (2004), a nucleação da fase T_1 ainda vem sendo investigada, entretanto nenhum mecanismo de nucleação foi proposto, e um dos fatos que interferem na nucleação de tal fase é a composição da liga.

Trabalhos recentes [TSIVOULAS, 2010; MORETO 2012] indicam que o começo da nucleação da fase T_1 ocorre em falhas de empilhamento pela combinação de Mg e Ag. Sugerem também que o aumento na densidade de discordâncias leva à melhora na cinética de envelhecimento, sendo que a nucleação de T_1 é favorecida por descolamentos de dispersóides de Zr.

De acordo ainda com os mesmo pesquisadores, as vacâncias também podem alterar o local de precipitação de T_1 dentro da microestrutura; com o envelhecimento ocorre a redução de vacâncias e as fases T_1 nucleiam-se sobre essas pequenas vacâncias, resultando numa distribuição mais uniforme na matriz, isso porque com o aumento da temperatura aumenta-se a difusão e as fases T_1 tendem a migrar para regiões que contêm espaços vazios, tais como superfície e limites de contorno de grão.

As fases Θ'' e Θ' são fases metaestáveis coerentes com a matriz e ao se transformarem em Θ ocorre perda de coerência, diminuindo a distorção da rede cristalina e a dureza, portanto. Tempos longos de envelhecimento levam ao crescimento excessivo desse tipo de precipitado, resultando em resistências menores [MILAN et al. apud MORETO, 2012].

Segundo MORETO (2012), a microestrutura da liga AA2198-T851 difere de outras ligas endurecíveis por precipitação, pois uma vez que os precipitados da fase δ' estejam dispersos, eles permanecem coerentes mesmo após um período grande de envelhecimento.

3.7. Liga AA2024-T3

A liga AA2024-T3 é largamente utilizada na indústria aeronáutica devido à elevada resistência mecânica e a boa relação resistência/peso quando comparada com as demais ligas leves. Possui microestrutura complexa devido aos diversos elementos de liga [QUEIROZ, 2008].

Como é uma liga muito empregada, muitas pesquisas em relação a sua microestrutura foram realizadas [BUCHHEIT et al., 1997, BLANC et al., 1997; QUEIROZ et al., 2008].

Resumidamente, pode-se dizer que o principal elemento que dá resistência à liga AA2024 é o Cu. Este causa a formação de pequenos precipitados, finamente dispersos e coerentes com a matriz pelo processo de envelhecimento controlado. Entretanto, esse elemento também precipita sob a forma de intermetálicos (IMs) maiores e com atividade eletroquímica diferente da matriz, interferindo diretamente na resistência à corrosão localizada da liga [QUEIROZ, 2008].

Segundo CAMPESTRINI (2002), os principais IMs encontrados na liga AA2024-T3 podem ser divididos em três grupos: os IMs chamados de fase Θ (Al_2Cu), que são raramente encontrados na microestrutura da liga AA2024 devido à proporção de Cu e Mg que há nestas ligas e que dão origem a outros tipos de IMs [BUCHHEIT et al., 1997], como o (Al_2CuMg), denominado de fase S, sendo esta predominante na liga AA2024-T3. Esta fase se forma no processo de solidificação da liga, não dissolvendo nos processo de tratamento térmico [BUCHHEIT et al., 2001]. Os IMs da fase S possuem formato arredondado e são menores e mais homogêneos quando comparados com o outros tipos de IMs ricos em Al-Cu-Mn-Fe [BLANC et al, 1997], com morfologia irregular podendo ou não possuir na sua composição o Si [CAMPESTRINI et al., 2004].

A formação dos IMs ocorre durante a solidificação da liga contribui para um aumento da resistência mecânica do material. Entretanto, estes possuem potenciais diferentes do da matriz, originando pilhas de ação local, levando principalmente à corrosão por pites [QUEIROZ et al., 2008].

3.8. Tipos de corrosão comuns no alumínio

Entende-se por corrosão como sendo a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio aliado ou não a esforços mecânicos [GENTIL, 1982].

Segundo CALLISTER (2000), a corrosão é definida como sendo um ataque destrutivo e não intencional de um metal, com seu início na superfície do material.

Algumas das principais formas de corrosão localizada observadas nas ligas de alumínio de uso na indústria aeronáutica são: corrosão por pite e corrosão intergranular.

3.8.1. Corrosão por pite

A resistência à corrosão dos metais passivos é resultado da proteção do substrato metálico pelo filme de óxido formado sobre sua superfície [YOSHIKAWA, 2009]. Entretanto, este filme pode ser rompido em presença de espécies corrosivas, gerando ataque localizado no material.

Dentre os tipos de corrosão que ocorrem no alumínio e suas ligas, a corrosão por pite é uma das mais comuns. Nesta, a película passiva do alumínio é quebrada pela interação com o agente agressivo do meio, deixando o metal exposto ao meio corrosivo, levando a dissolução do material metálico. A corrosão por pite se processa em pontos ou em pequenas áreas na superfície metálica [GENTIL, 1982], penetrando para o interior do material. É um tipo de corrosão de difícil detecção, levando o material à falha [CALLISTER, 2000].

Esse tipo de corrosão, geralmente, ocorre em atmosferas e meios contendo íons cloreto (Cl^-) e na presença de um oxidante, por exemplo, o oxigênio [REBOUL E BAROUX, 2011]. A oxidação ocorre no interior do próprio pite, com redução complementar sobre a superfície. O pite se inicia em micropilhas que podem ser causadas por irregularidades na superfície, precipitados ou pequenas variações na composição química do metal, causando a quebra do filme passivo [CALLISTER, 2000]. Dessa forma, superfícies polidas e materiais com menos impurezas apresentam maior resistência à corrosão por pite.

3.8.2. Corrosão intergranular

Esse tipo de corrosão se processa preferencialmente nos contornos de grãos da rede cristalina do material, ou suas vizinhanças, em ambientes específicos [GENTIL, 1982]. Os contornos dos grãos são regiões que apresentam maior energia livre em relação ao interior do grão devido a se constituírem de regiões de maior heterogeneidade química.

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão perigosa, em que se tem uma quantidade pequena do material oxidado, mas as características mecânicas do material são alteradas pelas fissuras produzidas, as quais diminuem a resistência mecânica do material.

De acordo com CAMPESTRINI (2002), a corrosão intergranular é um tipo de corrosão de ataque localizado em que uma faixa estreita que se situa ao longo dos contornos de grão de uma liga metálica é corroída preferencialmente. Pode se originar devido à presença de precipitados de segunda fase e segregações nos contornos de grão, ou ao enriquecimento ou ao empobrecimento de uma zona adjacente aos contornos de grão pela precipitação de um ou mais elementos de liga.

Nas ligas da série 2xxx a corrosão intergranular ocorre devido ao empobrecimento de Cu nos contornos de grão, durante a precipitação preferencial dos precipitados ricos em Cu. Isto leva à formação de um par galvânico entre a região que está empobrecida em cobre (zona anódica) e a matriz de Al com os precipitados (zona catódica), ocorrendo dissolução preferencial ao longo do contorno de grão.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram duas ligas de alumínio da série 2XXX com designação 2198-T851 e 2024-T3. Os materiais foram fornecidos pela Alcoa em forma de folhas com 1,6 mm de espessura sem nenhum revestimento. As composições químicas das ligas estudadas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (% massa) das ligas utilizadas

Elementos	AA2024-T3	AA2198-T851
Cu	4.06 (3.8 – 4.9)	3.68 (2.9-3.5)
Mg	1.77 (1.2 – 1.8)	0.31 (0.25-0.8)
Mn	0.63 (0.3 – 0.9)	ND (0.1-0.5)
Li	-	1.01 (0.8-1.1)
Si	0.11 (0.5 máx)	0.03 (0.08 máx)
Fe	0.14 (0.5 máx)	0.08 (0.10 máx)
Ti	-	0.027 (0.10 máx)
Zr	-	0.12 (0.04-0.18)
Ag	-	0.29 (0.1-0.5)
Zn	0.02 (0.25 máx)	0.01 (0.35 máx)
Al	Base	Base

Ao comparar os elementos em comum para as duas ligas estudadas, a AA2198-T851 apresenta uma concentração, em porcentagem em massa, menor do que a AA2024-T3. Nesta análise, somente o Cu para a liga AA2198-T851 apresentou-se fora da faixa de especificação.

Pelas concentrações dos elementos é possível verificar quais são os principais elementos de liga. A liga AA2198-T851 que é identificada com uma liga Al-Cu-Li, a mesma possui o Cu como elemento em maior concentração, seguido do Li. E o mesmo pode-se observar para a AA2024-T3, que possui o Cu como principal elemento de liga seguido do Mg, composição de um dos principais IMs presentes no material, Al-Cu-Mg (fase S).

4.2. Metodologia

4.2.1. Preparo das amostras

Após o corte das peças da liga AA2198 e AA2024 em aproximadamente 400 mm², foi feito o embutimento em baquelite (uma resina sintética, quimicamente estável e resistente ao calor) e lixamento com lixas de grana #320, #600, #1200 e #4000 usando água como líquido refrigerante. Na passagem de uma lixa para a outra, as amostras foram lavadas e enxaguadas para remoção dos grãos mais grossos. Em seguida, foi realizado polimento com panos e suspensões de diamante de 9 μ , 3 μ e 1/4 μ , também com lavagem após cada etapa de polimento. Em seguida, as amostras foram submersas em álcool etílico 99,5% para a realização da limpeza ultrassônica, a fim de remover as impurezas presentes na superfície. Finalmente, foram secadas e armazenadas em dessecador.

Todos os estudos realizados foram feitos após o roteiro de preparação das amostras citado acima.

4.2.2. Caracterização microestrutural por MEV e análises semiquantitativas por EDS – espectroscopia de energia dispersiva

Para a caracterização microestrutural e a composição dos precipitados presentes nas ligas estudadas, as amostras foram observadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e analisadas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

Para a observação e comparação do desenvolvimento do ataque corrosivo bem como a variação da composição e morfologia dos precipitados, as amostras ficaram imersas em eletrólito composto de 0,01M de cloreto de sódio, durante diferentes períodos para posterior análise por MEV e EDS.

4.2.3. Ensaios eletroquímicos

O comportamento das ligas AA2198 e 2024 foi monitorado em função do tempo de exposição ao eletrólito por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Foi utilizada uma célula eletroquímica horizontal contendo um único

compartimento com três eletrodos, consistindo de: eletrodo de trabalho (liga de alumínio com área exposta de $1,0 \text{ cm}^2$); eletrodo de referência de Ag/AgCl, 3M KCl_{sat}, e fio de platina como contra eletrodo (EC), como mostrado na Figura 2.

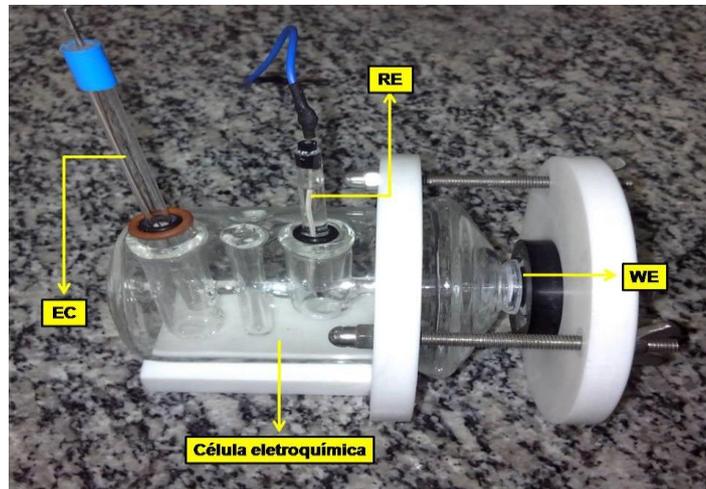


Figura 2 - Célula eletroquímica horizontal utilizada para os ensaios de EIS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução naturalmente aerada a $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.

Os ensaios de EIS foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP), utilizando-se um potenciostato acoplado a um frequencímetro (*Potenciostato Electrochemical Interface SI 1287* e o *Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260*) ambos da *Solartron*, acoplados a um microcomputador para o controle de processamento de dados.

Os tempos de imersão adotados para obtenção de medidas corresponderam a 2, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 24, 36, 48 e 72 horas. Os ensaios foram realizados potenciostaticamente em um intervalo de frequência entre 100 KHz e 10 mHz com frequência de aquisição de dados de 10 pontos/década, com potencial de polarização com valor 20 mV inferior ao potencial de corrosão ($E = -20 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$). O ajuste dos dados experimentais foi realizado através do software *Zview®*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise microestrutural

A análise da microestrutura feita através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite observar como os intermetálicos encontram-se dispersos na matriz, e assim, associar a microestrutura com as possíveis características mecânicas e a corrosão que o material apresenta.

Observa-se na superfície da liga AA2198-T851 (Figura 3) que a microestrutura apresenta alinhamento dos precipitados ao longo da direção de deformação, devido ao tipo de tratamento termomecânico a que essas ligas são submetidas, típico de materiais laminados.

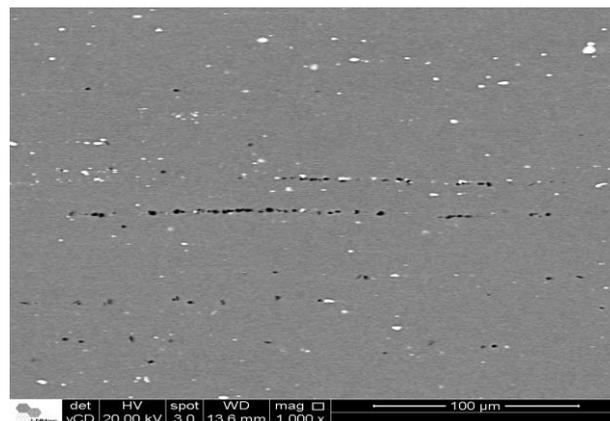


Figura 3 - Microestrutura da liga AA2198-T851. MEV 1000x

Os precipitados de tonalidade clara dispersos na matriz conforme mostra a figura acima foram analisados por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Observou-se que estes possuem os mesmos elementos em sua composição química, contudo com grande variação nos teores dos elementos presentes. São ricos em Cu, Fe e eventualmente Ag.

Através dos resultados das micrografias feitas pelo MEV, observou-se que os IMs apresentam-se em escala microscópica e encontram-se distribuídos de forma heterogênea, ou seja, estão alinhados, concentrando-se preferencialmente no sentido da laminação, entretanto há precipitados menores que em regiões mais

isoladas, além de regiões que podem ser consideradas livres de precipitados (PFZ), (Figura 4).

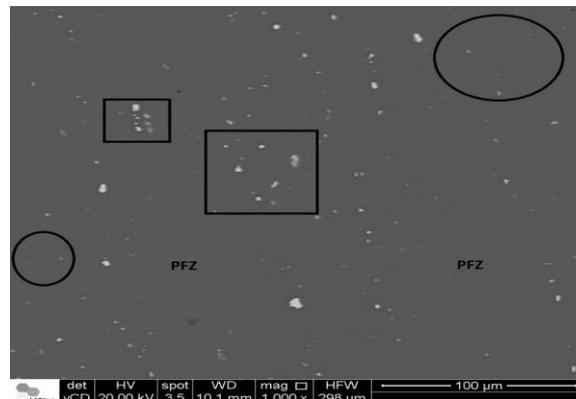


Figura 4 - Microestrutura da liga AA2198-T851, identificando pelos quadros as regiões de aglomeração dos IMs e pelos círculos as regiões com os IMs mais isolados e a PFZ. MEV, 1000x.

O cobre é o principal elemento de liga nas ligas da série 2XXX e este promove o aumento na resistência mecânica da liga por meio de solução sólida e da precipitação dos intermetálicos.

Em estudo do comportamento dos IMs durante o processo de anodização, [Y, Ma, et al., 2011] foi observado que a diferença de composição dos precipitados, particularmente na concentração de cobre, afetava a atividade eletroquímica dos mesmos e, conseqüentemente, a formação da camada anodizada.

Neste trabalho, alguns precipitados intermetálicos (Figura 5) foram analisados quanto à composição química, e classificados quanto ao teor de cobre (% em massa em (a) e (b) alto teor (22 - 34%), (c) médio teor (9 - 22%) e (d) baixo teor (3 - 9%) de cobre) através da realização de EDS em vários precipitados que apresentavam a mesma morfologia (ANEXO 1). Observou-se que a proporção dos elementos presentes depende do tipo de morfologia, e também da variação ao longo do mesmo intermetálico, que pode eventualmente afetar a maneira como eles interagem com a matriz.

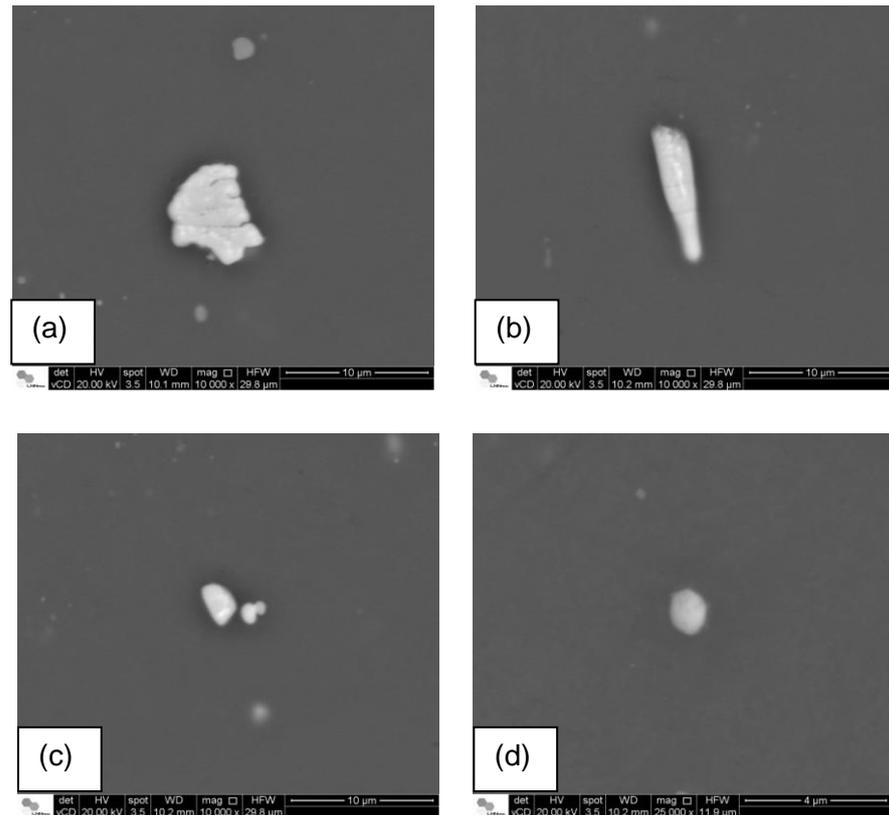


Figura 5 - Morfologias dos IMs que apresentaram (a) e (b) alto, (c) médio e (d) baixo teor em cobre. MEV 10000x (a,b e c) e 25000x (d).

Para a microestrutura da liga AA2024-T3 (Figura 6), as partículas intermetálicas apresentam-se homoganeamente dispersas na matriz.

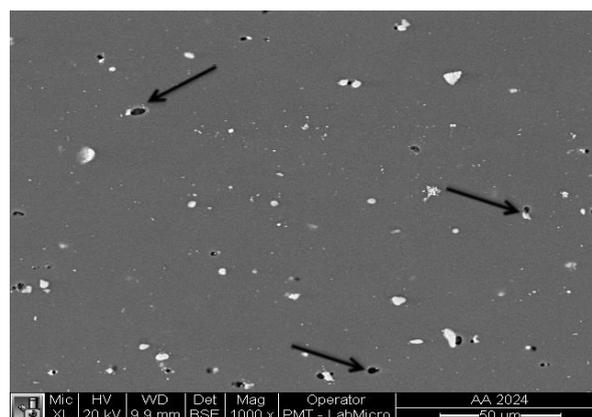


Figura 6 - Microestrutura da liga AA2024-T3 com setas indicando o deslocamento dos precipitados. MEV 1000x

Dois tipos de precipitados foram encontrados para a liga AA2024, que são os precipitado do tipo S (AL-Cu-Mg) com morfologia homogênea e menor tamanho (Figura 7a) em relação ao outro tipo de precipitado que possui Al-Cu-Mn-Fe (Figura 7b), com morfologia irregular, concordando com o que a literatura aborda em relação

aos principais tipos de partículas intermetálicas presentes neste material [QUEIROZ, 2008],. A análise por EDS da composição dos dois tipos de IMs pode ser vista na Tabela 3.

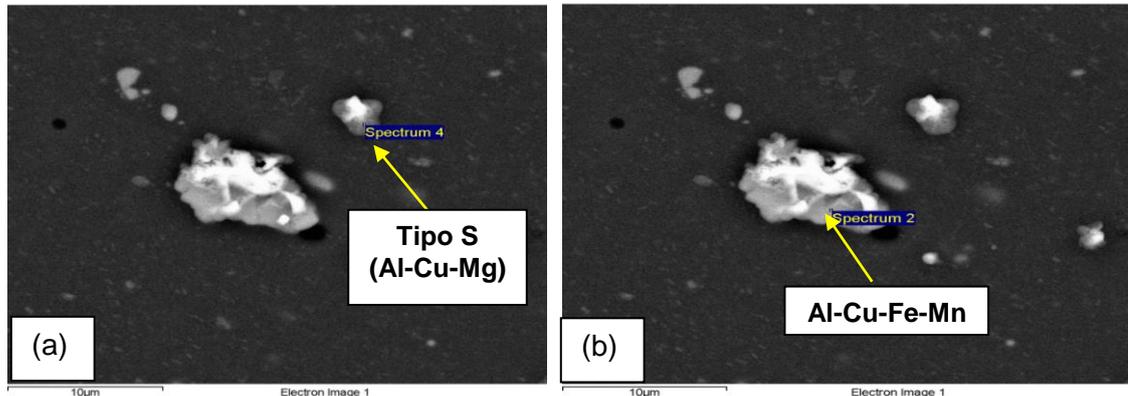


Figura 7 - Principais IMs para a liga AA2024-T3, tipo (a) tipo S e (b) Al-Cu-Mn-Fe

Tabela 3 - Composição dos precipitados apresentados na Figura 7 para a liga AA2024.

Elemento	(a) Spectrum 4		(b) Spectrum 2	
	%massa	%atômica	%massa	%atômica
O K	1.72	3.19	1.95	4.42
Al K	73.81	81.29	49.62	66.78
Mn K	-	-	4.79	3.17
Fe K	-	-	8.87	5.77
Mg K	5.40	6.60	-	-
Cu K	19.07	8.92	34.77	19.87
Total	100.00		100.00	

Durante a preparação da superfície, as amostras da liga AA2198-T851 mostraram-se mais sensíveis a pressão aplicada durante o lixamento e polimento. Pelas análises realizadas em MEV, observaram-se pontos escuros devido à remoção de intermetálicos alinhados (Figura 8), associados à direção de deformação. Para a liga AA2024 (Figura 6), entretanto, ocorreu menor remoção de partículas e os pontos encontram-se em regiões aleatórias e em menor quantidade.

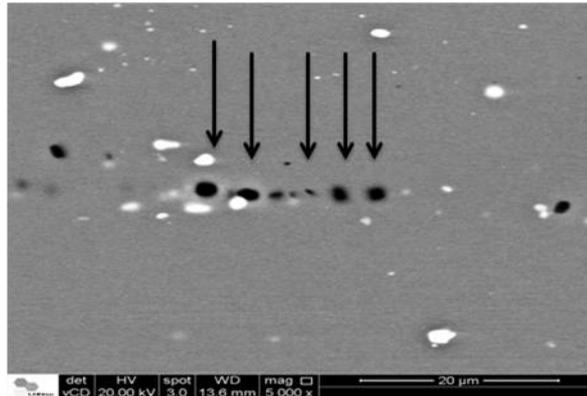


Figura 8 - Deslocamento dos precipitados indicados pelas setas para a liga AA2198-T851. MEV 5000x

5.2. Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os resultados de EIS para as ligas AA2198 e AA2024 após tempos de imersão em eletrólito de NaCl 0,01M estão representados nos diagramas de Nyquist e de Bode (ângulo de fase) mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

O diagrama de Nyquist tem na abscissa a componente real da impedância (Z') e na ordenada, a componente imaginária da impedância (Z''). O gráfico é construído tanto com a parte real quanto com a imaginária em função da frequência. O diagrama de Bode (ângulo de fase) é outro tipo de representação onde se tem o ângulo de fase (Θ) em função da frequência.

Os ensaios de impedância foram realizados em triplicata para ambas as ligas, sendo observada a reprodutibilidade nos resultados. Desta maneira, para representar os resultados foram escolhidas somente uma amostra de cada liga.

Os diagramas foram obtidos sequencialmente em função do tempo para uma mesma amostra, representando a resposta da evolução eletrólito/material em função do tempo de imersão. A escolha de um eletrólito com baixa concentração de sal foi feita em função de sua baixa agressividade, de maneira a permitir investigar as respostas de micropilhas de ação local na superfície da liga desde os primeiros momentos de imersão. Com isso, para a representação dos diagramas de ângulo de fase, houve a necessidade de subtrair o valor da resistência da solução. As Figura 10a e 10b mostram, respectivamente, os diagramas de ângulo de fase para o mesmo tempo de ensaio nas condições com e sem a resistência da solução.

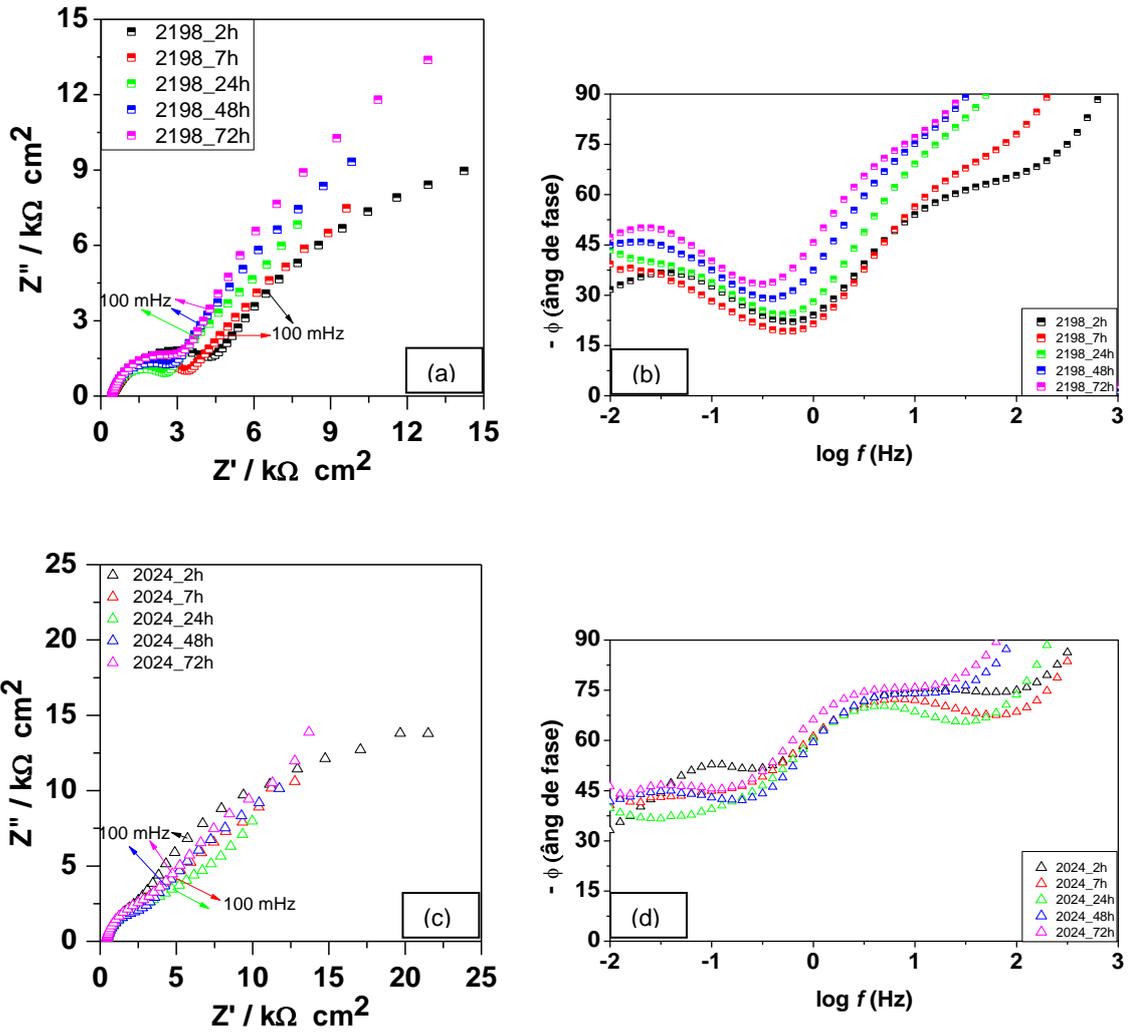


Figura 9 - Diagramas de Nyquist para (a) AA2198-T851 e (c) AA2024-T3 e diagramas de ângulos de fase correspondentes a liga (b) 2198-T851 e (d) AA2024-T3.

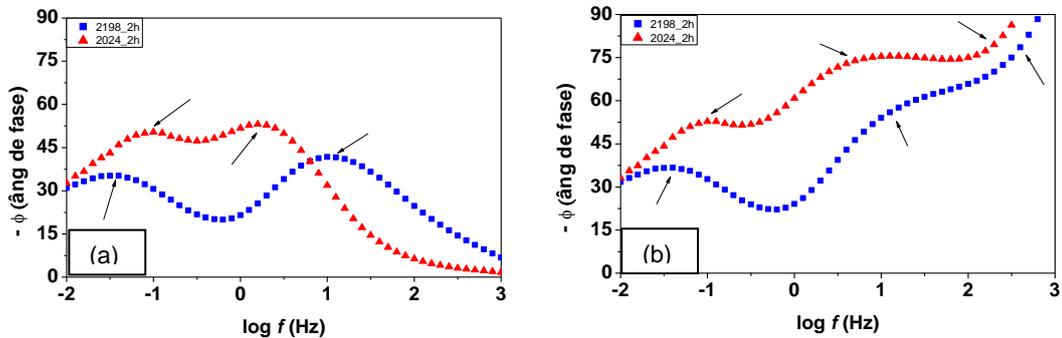


Figura 10 - Diagrama do ângulo de fase para as ligas AA2198-T851 e AA2024-T3 em eletrólito 0,01M representando (a) com (b) sem a resistência da solução.

Segundo a literatura [QUEIROZ, 2008], eletrólitos de baixas concentrações apresentam alta resistência, interferindo sobre a parte real na região de alta frequência e dificultando a identificação de fenômenos nesta região.

Na Figura 10a observa-se a presença de duas constantes de tempo para ambas as ligas, como indicado pelas setas. Ao utilizar o artefato de remover a resistência do eletrólito, fica claro a presença de mais uma constante de tempo presente em altas frequências, visto na Figura 10b.

Isto é explicado pelo fato de os IMs presentes na superfície tornarem o filme de óxido defeituoso, ou seja, um filme com baixa resistência, e que ao entrar em contato com um eletrólito de alta resistência interfere na identificação desta terceira constante de tempo, mascarando-a.

Os resultados do comportamento eletroquímico das ligas AA2198 e AA2024 em 2, 7, 24, 48 e 72h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M através do diagramas de Nyquist (Figura 9a e 9c) e ângulo de fase (Figura 9b e 9d). Os diagramas para todos os tempos utilizados nos ensaios encontram-se no anexo 3.

Nos diagramas de Nyquist (Figura 9a e 9c), observa-se que o comportamento eletroquímico em função do tempo para a liga AA2198 tem maior variação para os primeiros tempos, principalmente nas regiões de alta frequência; indicando menor estabilidade para esta liga comparativamente à liga AA2024.

Os valores de impedância para a liga Al-Li são menores quando comparados com a liga AA2024 analisados nas regiões de baixa frequência. Conforme o tempo de exposição ao eletrólito aumenta, o comportamento de corrosão (resposta nas baixas frequências) passa a ser crescentemente controlado por processos difusionais. Tais processos são associados à ocorrência de corrosão por pite, conforme cita a literatura [SHIH et al., 1989; CONDE et al., 1997]. A indicação de processo de corrosão por pite nesta liga é também indicado pelo deslocamento do ângulo de fase, em baixas frequências, para valores próximos a 45° .

Ao analisar separadamente os resultados de impedância para 2h, o diagrama de Nyquist (Figura 11a) indica mecanismo similar para as duas ligas. Entretanto, o pico em médias frequências e que foi associado a processos de transferência de carga, acoplado ao carregamento da dupla camada elétrica aparece em frequências mais altas para a liga AA2198 em comparação à liga AA2024, observados pelo

diagrama de ângulo de fase (Figura 11b). Estes resultados sugerem cinéticas mais rápidas de transferência de carga associadas à liga AA2198.

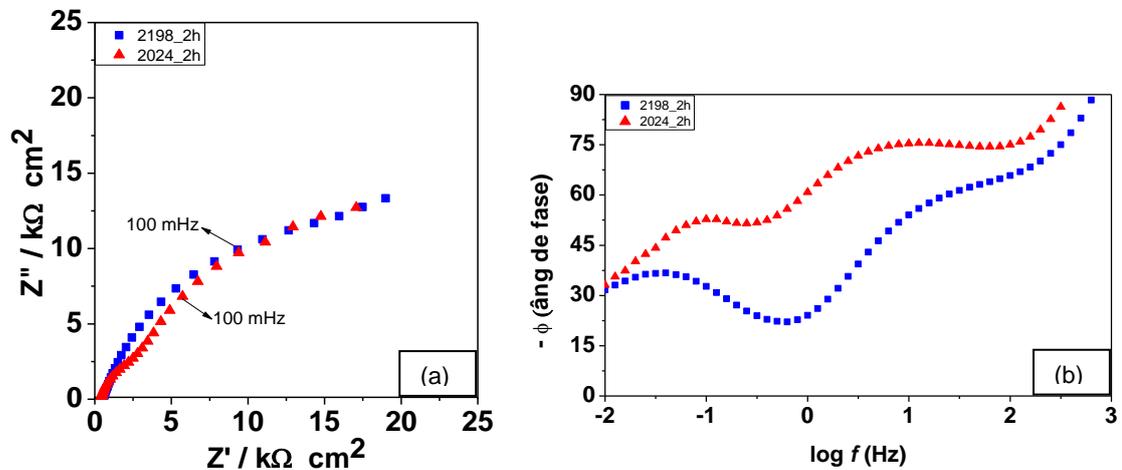


Figura 11 - Diagramas de (a) Nyquist e de (b) ângulo de fase para 2h de exposição ao eletrólito 0,01 M de NaCl.

Pelas micrografias das Figura 12a e 12b observa-se ataque mais intenso e generalizado da liga AA2198 em relação à liga AA2024; esta última apresenta um ataque preferencial nos precipitados de Al-Cu-Mg com ataque circundante e dissolução parcial dos mesmos nos primeiros tempos de imersão (Figura 13c), como relatado na literatura [QUEIROZ et al.,2008].

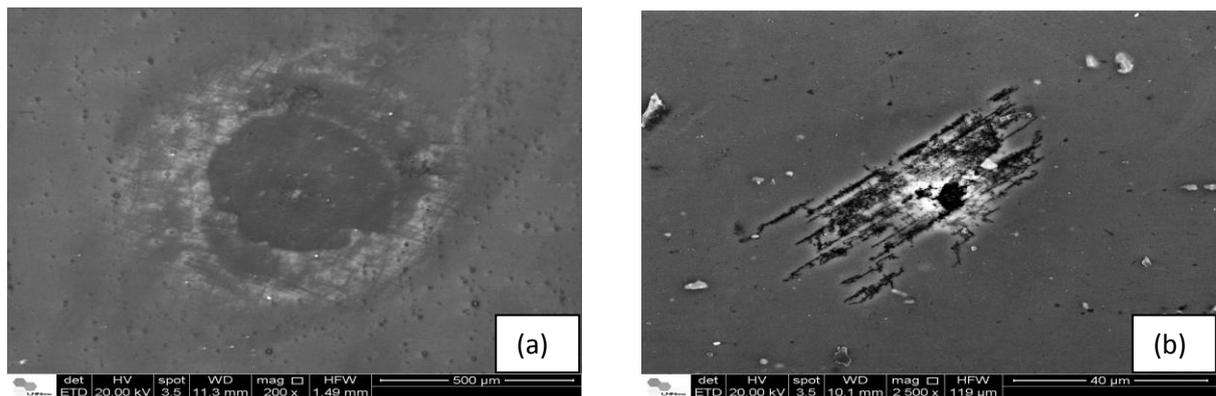


Figura 12 – (a) e (b) Ataques na superfície da liga AA2198-T851 após 2h de imersão em eletrólito de NaCl 0,01 M. MEV (a)200x e (b)2500x.

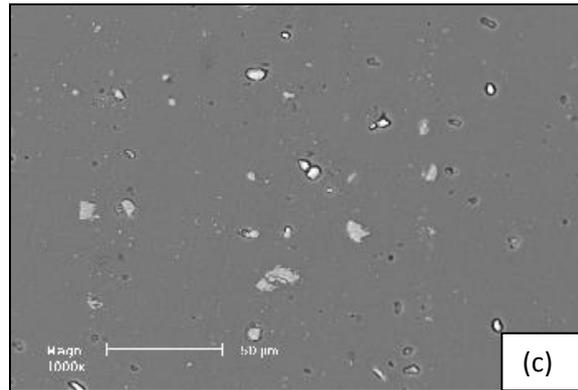


Figura 13 - Ataque na superfície das ligas AA2024-T3 após 2h de imersão em eletrólito de NaCl 0,01 M. MEV 1000x.

A proposição de um circuito equivalente tem a finalidade de avaliar o mecanismo de corrosão operante na interação metal-meio através de componentes de um circuito elétrico (resistores e capacitores, por exemplo), levando a uma analogia mais fácil da evolução do comportamento da interface do material em função do tempo de exposição ao meio [PALOMINO, 2002]. O software utilizado no presente estudo possui um compilador no módulo *Fitting* que permite simular os circuitos equivalentes, fornecendo um diagrama que é comparado com a curva obtida experimentalmente.

Ao realizar o ajuste, são fornecidos os valores de cada um dos componentes do circuito, junto com o desvio e o erro do modelo em comparação com o experimental. Para o ajuste dos circuitos equivalentes, os erros de todos os componentes ficaram abaixo de 10%, com os maiores valores ocorrendo no domínio de baixa frequência.

A escolha do circuito equivalente foi feita a partir de alguns modelos já propostos na literatura para o mesmo material [MORETO, 2012; BALDO A. et al, 2013] e de ajustes nestes modelos a partir da indicação da presença de componentes de circuito elétrico equivalente. No trabalho de Moreto et al (2012) foi proposto um modelo de circuito equivalente com duas constantes de tempo, sendo cada uma representada por um par Resistor-CPE (R-CPE) em paralelo. Diferentemente do que estes últimos autores propuseram, o circuito utilizado neste trabalho possui um par (R-CPE) em paralelo a mais, pois se observou que a concentração do eletrólito utilizado nos trabalhos citados anteriormente é considerada agressiva às ligas de alumínio estudadas, causando corrosão por pite

de forma generalizada sobre a superfície da liga, provavelmente devido à elevada agressividade do eletrólito usado por aqueles autores, o que favorece o ataque em várias áreas da superfície iniciados por formação de pilhas associadas aos defeitos, na forma de intermetálicos presentes no material.

O circuito apresentado na Figura 14 foi adotado para o ajuste das curvas de impedância de ambas as ligas até 9 horas de ensaio, e o da Figura 15 para 11 horas em diante em exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M, uma vez que o primeiro não se mostrava mais adequado para ajuste aos resultados.

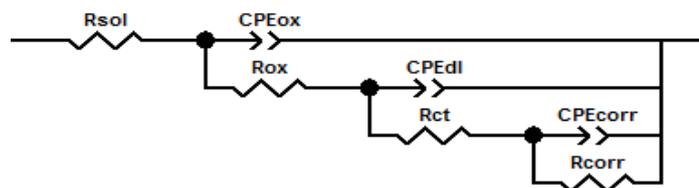


Figura 14 - Circuito equivalente proposto para ajustes dos dados obtidos até 9h em exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.

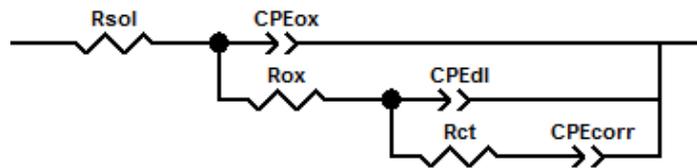


Figura 15 - Circuito equivalente proposto para ajustes dos dados obtidos a partir de 11h em diante de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.

No circuito equivalente proposto, o elemento R_{sol} representa a resistência ôhmica do eletrólito em contato com a liga. Entretanto, o valor obtido para este elemento foi subtraído dos demais, como já explicado anteriormente.

O par R_{ox} - CPE_{ox} (Figura 16) indica a constante de tempo a altas frequências, respectivamente, a resistência e a capacitância da película do filme óxido na superfície da liga. Observam-se valores maiores de R_{ox} para a liga AA2198 em relação à liga AA2024 em todo o período de ensaio, porém também muitas oscilações no valor R_{ox} durante o primeiro dia de imersão para a liga AA2198. Estas foram seguidas por diminuição no valor de R_{ox} até o final do ensaio. Os maiores valores de R_{ox} são provavelmente devido à maior espessura de óxido formado sobre a liga 2198, e esta suposição é apoiada pelos menores valores de capacitância para

a liga AA2198 em comparação à liga AA2024. A maior formação de produtos de corrosão na liga AA2198 em relação à liga AA2024 foi de fato observada e esta formação acompanhada por períodos de deposição na superfície e remoção desta para o meio pelo acúmulo de produtos em quantidades significativas. Estes resultados sugerem maior tendência de formação de óxidos sobre a liga 2198 em relação à liga 2024.

Por outro lado, para a liga AA2024, R_{ox} aumenta continuamente com o tempo, sugerindo a formação da camada de óxido cada vez mais protetora, neste caso provavelmente devido à remoção dos precipitados mais ativos resultando em uma “limpeza” da superfície da liga e a formação de um filme óxido mais homogêneo, conforme sugere a Figura 17. Os valores referentes ao α_1 para ambas as ligas foram fixados próximos a 1 para melhor ajuste do circuito, reforçando a idéia citada anteriormente da limpeza e homogeneidade do filme.

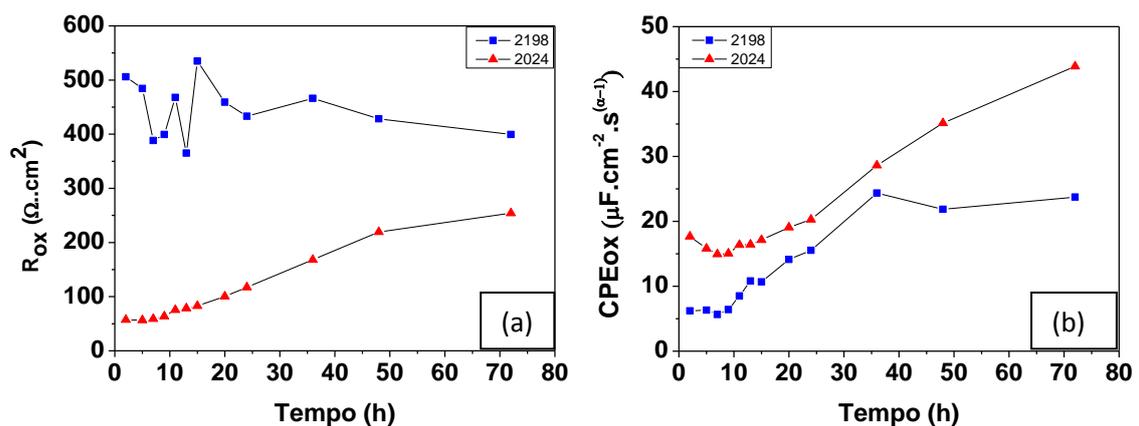


Figura 16 - Evolução (a) R_{ox} e (b) CPEox durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.

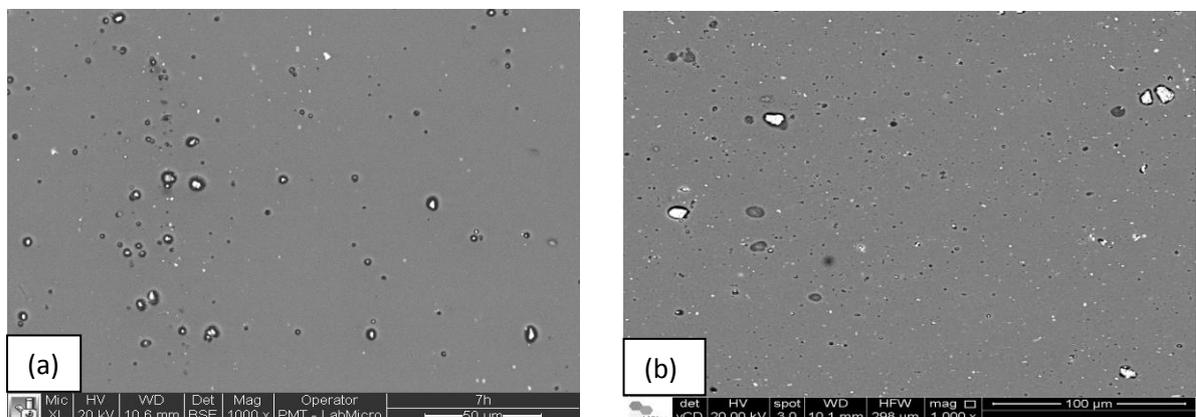


Figura 17 - Micrografias das ligas (a) AA2198-T851 e (b) 2024-T2, após 7h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M. MEV, 1000x.

A segunda constante de tempo, a médias frequências, é relacionada com o par R_{ct} - CPE_{dl} em paralelo (Figura 18), associada com a resistência à transferência de carga (R_{ct}) acoplada ao carregamento da dupla camada elétrica (CPE_{dl}). A resistência à transferência de carga é maior para a liga AA2024 em todo o período de ensaio, mas nota-se para as duas liga uma tendência a diminuição até períodos entre 2 e 3 dias de imersão, após o que ocorre leve aumento de resistência, provavelmente causando remoção dos precipitados mais ativos na superfície das ligas. Isto é particularmente indicado para a liga 2024 para a qual se nota aumento significativo de capacitância nas primeiras horas seguido por sua diminuição e estabilização.

O aumento no valor de α_2 observado em ambas as ligas para valores próximos a 1 também apóia a idéia de remoção de precipitados e formação de superfície mais homogênea com o tempo de ensaio.

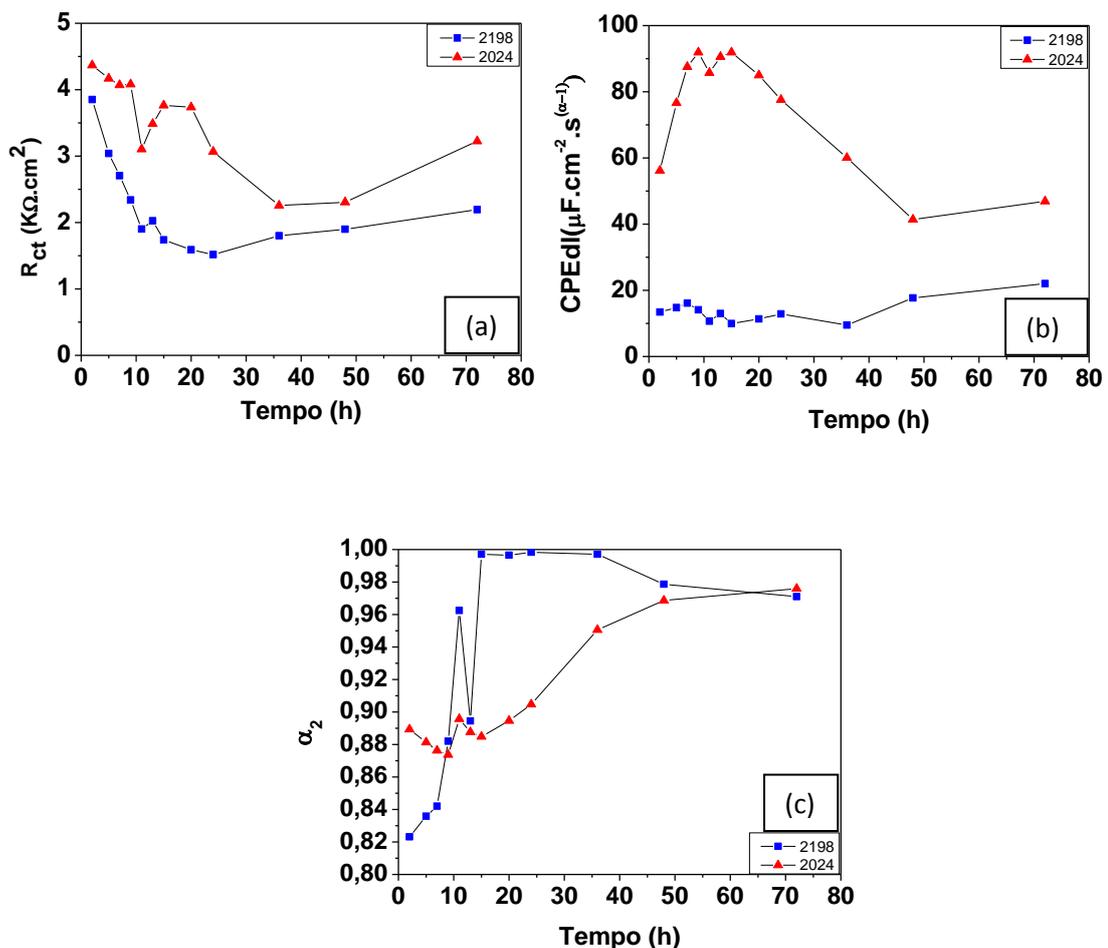


Figura 18 - Evolução (a) R_{ct} , (b) CPE_{dl} e (c) α_2 durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.

A terceira constante de tempo, em baixas frequências, é associada ao par $R_{\text{corr}}-CPE_{\text{corr}}$ em paralelo (Figura 19); relacionado com a corrosão da matriz propriamente dita, principalmente ao redor dos IMs enriquecidos em cobre.

Observa-se que para o circuito de 11 horas em diante o componente R_{corr} desaparece, isso porque como indica a variação nos valores de α_{corr} , inicialmente da ordem de 0,75, estes tendem neste período a valores da ordem de 0,5, sugerindo processos de corrosão controlados por difusão. Isto explica o desaparecimento de R_{cor} para tempos superiores a 9 horas. Maiores valores de R_{cor} e menores valores de CPE_{cor} foram associadas à liga 2024 indicando que esta liga apresenta maior resistência em relação à liga 2198 estudada.

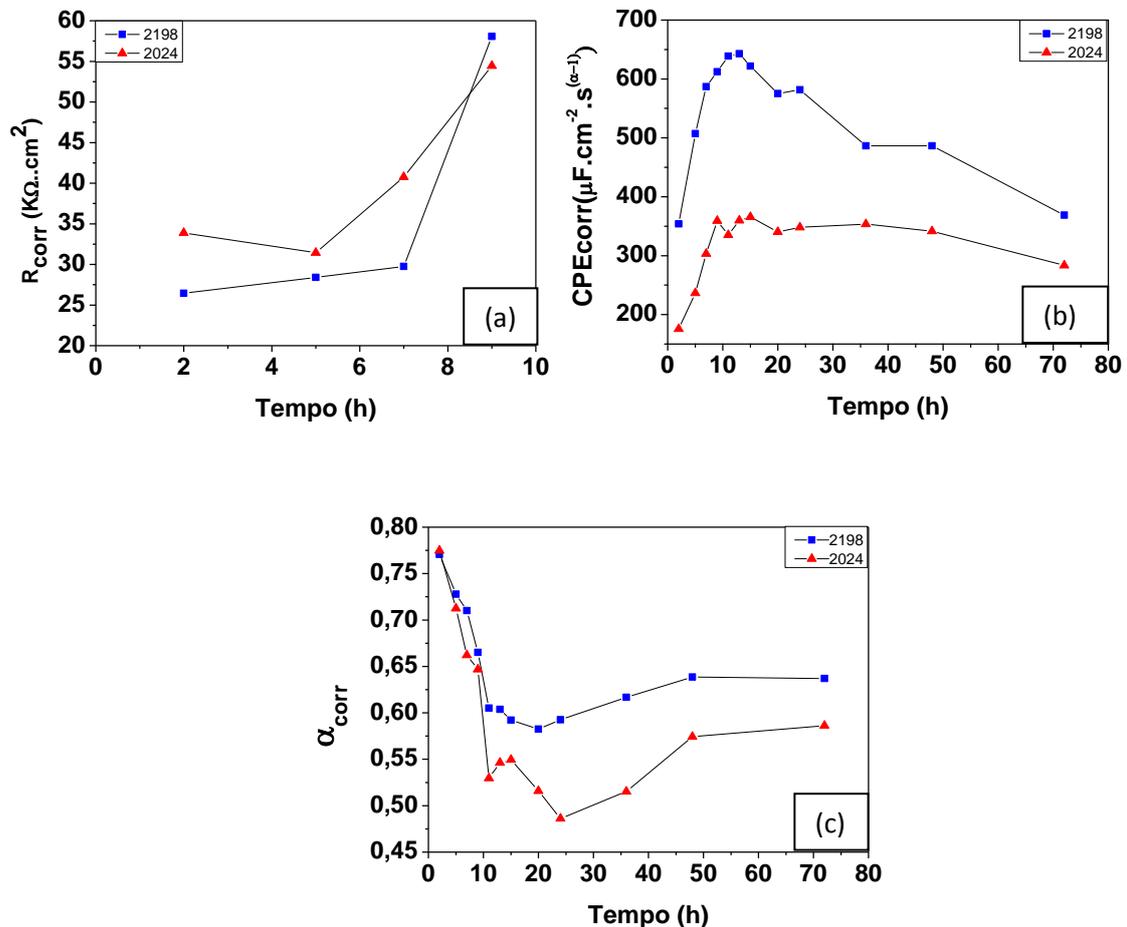


Figura 19 - Evolução (a) R_{corr} , (b) CPE_{corr} e (c) α_{corr} durante 72h de exposição ao eletrólito NaCl 0,01M.

Na liga AA2024 ocorre dissolução preferencial dos precipitados que são ricos em Al-Cu-Mg, deixando a superfície mais limpa e a liga mais resistente com um filme

de óxido mais homogêneo (Figura 17b). De acordo com a literatura [BLANC et al, 2003], após a dissolução dos precipitados, cobre removido das partículas redeposita-se sobre os IMs ainda presentes na matriz, deixando a superfície do material mais resistente, e retardando o ataque corrosivo.

Na liga AA2198, observa-se com o tempo de ensaio o ataque segundo direções preferenciais, tanto paralelas quanto perpendiculares (Figura 20). O intenso ataque localizado causa penetração na liga devido a intensa remoção de material metálico pela formação de produtos de corrosão (Figura 20b).

O ataque na AA2198 parece também ocorrer ao longo de contornos de grãos, provavelmente pela precipitação ao longo de contornos de grãos, conforme indicado pela seta na Figura 21.

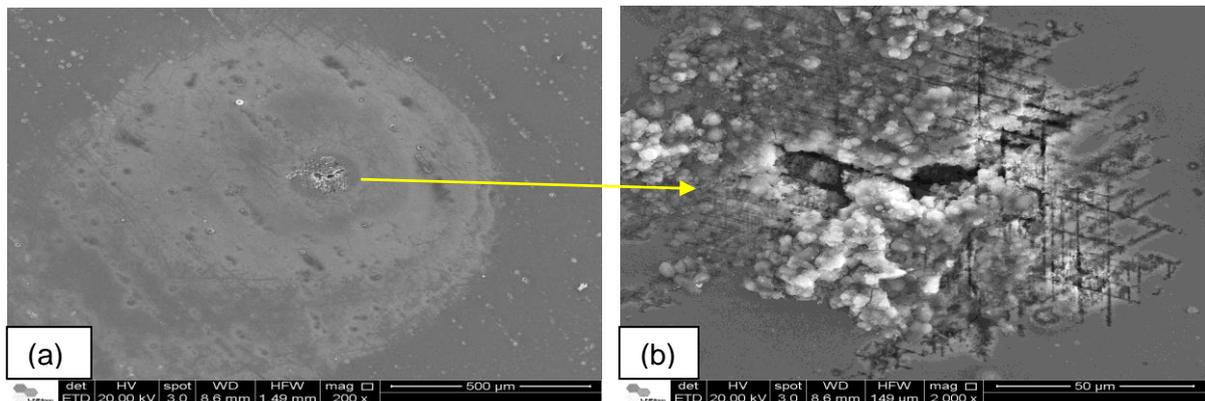


Figura 20 - (a) Micrografias da liga AA2198-T851 com 7h de exposição ao eletrólito e (b) aumento da região mais atacada referente à figura (a). MEV, (a) 200x e (b)2000x).

Quando a liga passa pelo processo de envelhecimento após a solubilização, os precipitados tendem a nuclear-se na superfície nos contornos de grão e subgrão [TSIVOULAS, 2010; MORETO 2012], e com a laminação, esses IMs alinham-se na direção de deformação do material. Ao ocorrer o ataque localizado, em forma de pites, com remoção de material, são formadas regiões onde podem ocorrer pilhas de aeração diferencial, causando a propagação do pite para áreas mais internas ao material (Figura 21).

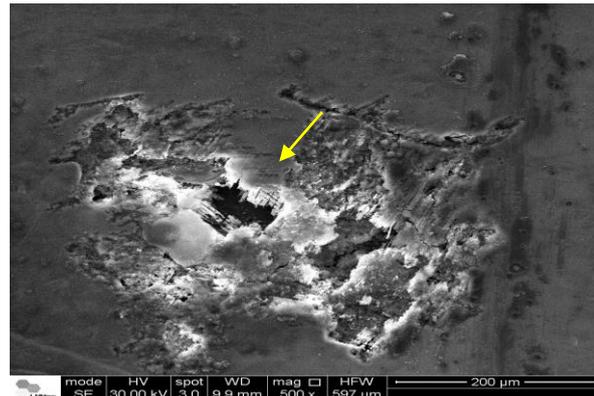


Figura 21 - Micrografias da liga AA2198-T851 após 24h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M. MEV, 500x .

Para a liga AA2024 (Figura 22) também ocorre a corrosão por pite como já era previsto, mas em várias microrregiões associadas com a presença de precipitados intermetálicos. Na Figura 22b nota-se a presença de pontos mais claros sobre os precipitados e a análise semi-quantitativa destes pontos mostrou que estes são ricos em cobre, estando associados à redeposição do cobre.

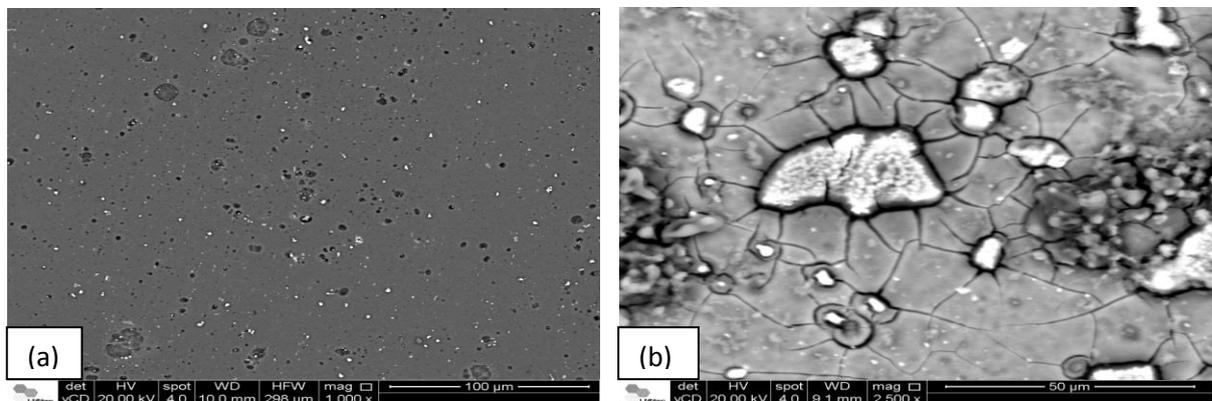


Figura 22 - Micrografia da liga AA2024-T3 após (a) 24h e (b) 48h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M. MEV (a) 1000x e (b) 2500x.

Em amostra da liga AA2198 que foi embutida em baquelite e submetida a imersão por 24h na solução de ensaio foi observado ataque na forma de pites na interface entre a amostras e a baquelite (Figura 23). Esta região é favorece condições de fresta e permitiu avaliar a resistência da liga a este tipo de ataque. Foi observada intensa penetração do ataque corrosivo (Figura 25), o que sugere que este tipo de ataque pode ser altamente perigoso durante a operação da peça fabricada nesta liga.

Além da corrosão por pite, a observação da superfície corroída indicou também a presença de corrosão por esfoliação (Figura 24). Este é um tipo de corrosão que se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão que é formado entre a estrutura de grãos alongados [GENTIL, 1982].

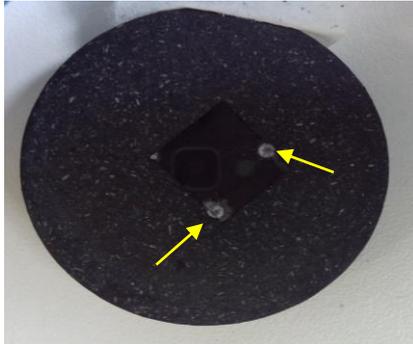


Figura 23 - Amostra AA2198-T851 embutida em baquelite, com formação de pites próximo as bordas.

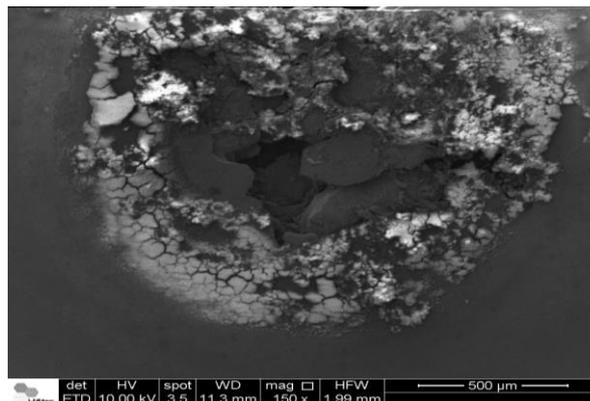


Figura 24 – Micrografia da superfície da liga AA2198-T851 após 24h de exposição ao eletrólito de NaCl 0,01M apresentando esfoliação na liga.

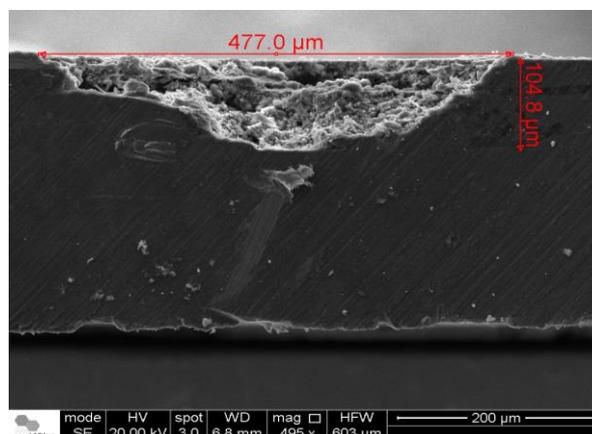


Figura 25 - Secção transversal de amostra da liga AA2198-T851 exposta por 24h ao eletrólito de NaCl 0,01M.

Há necessidade de se investigar mais detalhadamente as características microestruturais da liga AA2198, o que será realizado nas próximas etapas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Este tipo de técnica é necessária para investigar a presença de fases precipitadas muito pequenas e que não são identificadas por microscopia eletrônica de varredura. Esta análise permitirá investigar quais fatores cristalográficos estão envolvidos no tipo de ataque observado, como precipitação ao longo de discordâncias, contornos de grão e de subgrão.

6. CONCLUSÕES

A liga AA2198 apresentou menor resistência à corrosão localizada em comparação à liga AA2024, desde as primeiras horas de imersão, apresentando pites profundos e corrosão mais acentuada. O ataque na liga AA2198 ocorreu segundo direções preferenciais e características microestruturais, provavelmente pela formação de precipitados em discordâncias alinhadas segundo a direção de deformação e em contornos de grão e subgrão. Estas características estão associadas à composição química da liga e o tipo de tratamento termomecânico adotado para a liga AA2198. No caso da liga AA2024, o ataque ocorreu na forma de pites associados aos precipitados observados na superfície desta.

Ataque localizado profundo foi observado associado à liga AA2198 o que indica que este tipo de ataque pode ser catastrófico para esta liga caso a liga venha a se encontrar em condições favoráveis para a ocorrência da corrosão por pite.

7. BIBLIOGRAFIA

ASM SPECIALTY Handbook Alloy phase diagrams (1992) Ohio: ASM International

ASM SPECIALTY Handbook: Aluminum and aluminum alloys. (1993). Ohio: ASM International

BALDO A. et al., Corrosion inhibition by anionic surfactants of AA2198 Li-containing aluminium alloy in chloride solutions, **Corrosion Science**, v. 73, p. 80-88, 2013;

BLANC, C., et al., The Role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v 39, n 3, p 495-510, 1997;

BRAUM, R. Stress corrosion cracking behaviour of Al-Li alloy 8090-T8171 plate exposed to various synthetic environments. **Materials and Corrosion**, v. 55(4), p.241-248, 2004;

BUCHHEIT, R.G. et al., Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2621-2628, 1997

CALLISTER Jr. W.D., **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**, Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos editora S.A, 5ª edição, 2000;

CAMPESTRINI, P. **Microstructure-related quality of conversion coating on aluminium alloys**. Tese (Doutorado) Ingegnere dei Materiali Università degli Studi di Trento. Trento, 2002;

CONDE, A., et al., Na electrochemical impedance study of a natural aged Al-Cu-Mg alloy in NaCl. **Corrosion Science**, v. 39, n. 2, p. 295-303, 1997

COUTINHO, T. A., **Metalografia de não ferrosos: Análise e prática**, Editora Edgard Blücher Ltda, 1980;

ENRIQUE J. et al., Review aluminium – lithium alloys, **Journal of materials science**, v. 22, p. 1521 – 1529, 1987;

GAMBONI, O. C., et al., Effect of Salt-water Fog on Fatigue Crack Nucleation of Al and Al-Li Alloys, **Materials Research**, v. 17(1), p. 250-254, 2014;

GARRARD W. N., Corrosion Behavior of aluminum-lithium alloys; **Corrosion Science**, v.50, N. 3, p.215-225, 1994;

GENTIL, V., **Corrosão**, Editora Guanabara Dois S.A., 2ª edição, 1982;

- LI J., et al., Study on localized corrosion mechanism of 2198 Al-Li in 4% NaCl solution (ph 6.5) using a three-electrode coupling system. **Materials and Corrosion**, v.56(3), p. 192-196, 2005;
- MOORE K. L., et al., Pitting corrosion of spray formed Al-Li-Mg alloys, **Corrosion Science**, v. 50, p. 3221-3226, 2008
- MORETO, J. A. et al., SVET, SKP and ES of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication, **Corrosion Science**, v84, p. 30-40, 2014;
- MORETO, J. A., **Estudo da corrosão e corrosão-fatiga em ligas de Al- e Al-Li de alta resistência para aplicação aeronáutica**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012;
- MORETO, J. A., et al., Corrosion and fatigue behavior of new Al alloys. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 1521 – 1526, 2011;
- NISKANEN P. et al. Corrosion of aluminum alloys containing lithium. **Corrosion Science**, v22, n. 4, p 283 – 304, 1982;
- PALOMINO, L. M., **Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de revestimentos Ambientalmente Amigáveis Aplicados sobre ligas de Al2024-T3**, Tese (Doutorado em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), 2008
- QUEIROZ, F. M., **Estudo do Comportamento de Corrosão dos Intermetálicos Presentes na Liga AA2024-T3 por Meios de Técnicas de Microscopia Associada a Técnicas Eletroquímicas**, Tese (doutorado), Instituto de Pesquisa Energéticas e nucleares, 2008;
- QUEIROZ, F.M., COSTA, I., MELO H. M.; *Investigation of the Corrosion Behaviour of AA2024-T3 in Low Concentrated Chloride Media*. **Corrosion Science**, v.50, p.2646-2657, 2008;
- REBOUL, M.C., BAROUX, B., Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**, v.62, n.3, p.215-233, 2011;
- REIS, F. M., **Investigação do Tratamento com Moléculas Auto-Organizáveis para Substituição da Cromatização da Liga AA5052H32 no Preparo da Superfície Prévia a Pintura**, Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 2005;
- SHIH, H, et. al., A Fitting procedure for impedance spectra obtained for cases of localized corrosion. **Corrosion**, V. 45, n. 8, p. 610-614, 1989;

TSIVOULAS, D., ***Effects og combined Zr and Mn Additions on the microstruture and properties of AA2198 sheet.*** Tese (Doutorado) – University of Manchester, 2010;

XU Y., et al., Corrosion Properties of Light-weight and High-strength 2198 Al-Li Alloy. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 24, p. 681-689, 2011;

Y, Ma, et al., Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy, **Corrosion Science**, v. 53, p. 4141-4151, 2011.

ABAL – ***Associação Brasileira do Alumínio.*** Disponível em <<http://www.abal.org.br>> Acesso em outubro de 2014.

8. ANEXOS

Anexo 1

- Precipitados classificados como alto teor de cobre, em %massa para a liga AA2198-T851.

Elemento	O	Al	Fe	Cu	Cu/Fe
	2,55	59,53	9,47	28,45	3,00
	2,41	62,89	8,91	25,78	2,89
	3,65	59,91	9,64	25,81	2,68
	1,26	2,07	13,27	33,4	2,52
Média	2,47	46,1	10,32	28,36	2,75
desvpad	0,98	29,39	1,99	3,59	

- Precipitados classificados como médio teor de cobre, em %massa para a liga AA2198-T851.

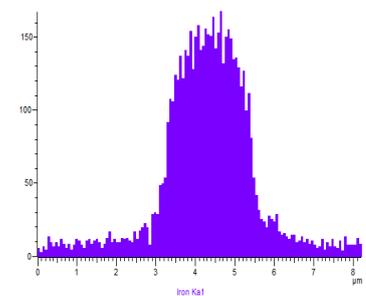
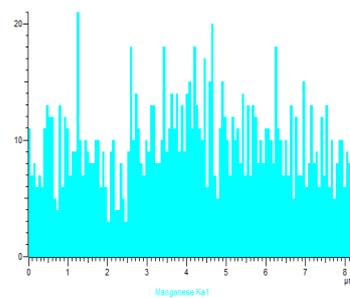
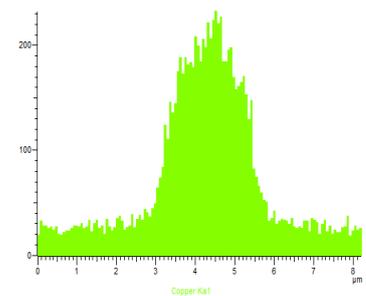
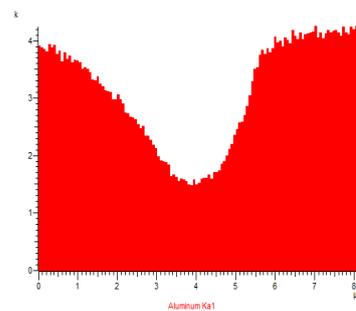
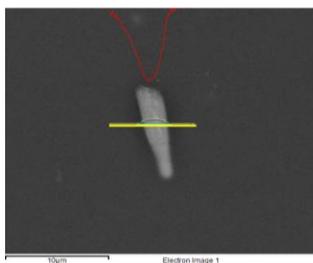
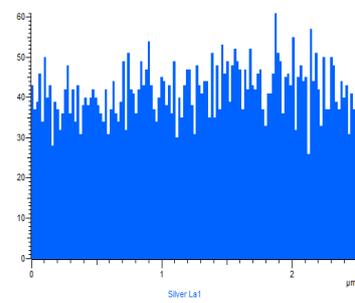
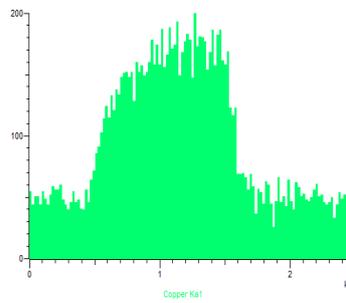
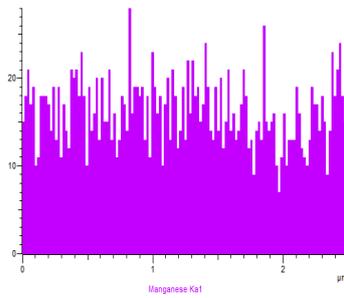
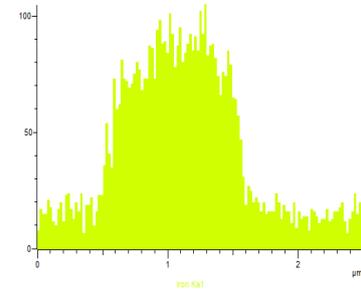
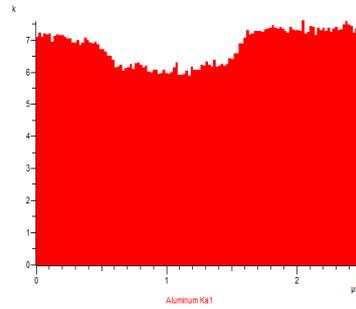
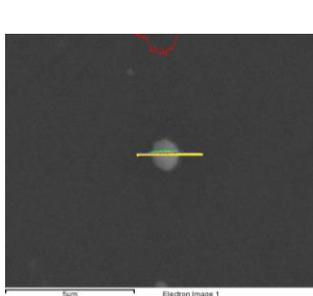
Elemento	O	Al	Fe	Cu	Ag	Cu/Fe
	1,42	66,7	8,9	22,99		2,58
	2,75	74,66	4,89	16,55	0,78	3,38
	1,17	77,61	5,43	15,79		2,91
Média	1,78	72,99	6,41	18,44		2,88
desvpad	0,85	5,64	2,18	3,96		

- Precipitados classificados como baixo teor de cobre, em %massa para a liga AA2198-T851.

Elemento	O	Al	Fe	Cu	Ag	Cu/Fe
	1,18	82,02	4,06	12,74		3,14
	1,23	82,3	3,65	12,06	0,76	3,30
	2,78	80,61	2,97	12,24	0,77	4,12
	3,81	84,77	1,85	8,67	0,9	4,69
	2,71	81,53	3,35	11,73	0,68	3,50
Média	2,34	82,25	3,18	11,49	0,78	3,62
desvpad	1,13	1,55	0,84	1,62	0,09	

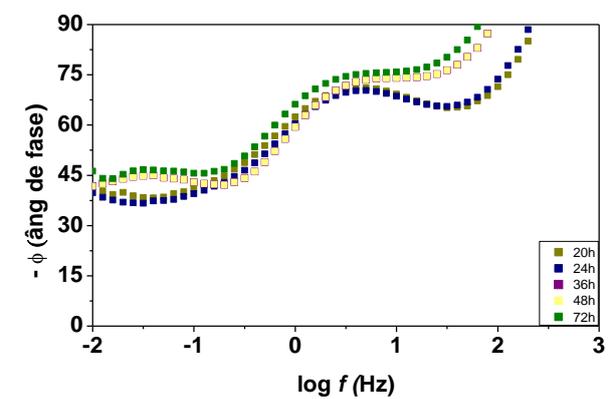
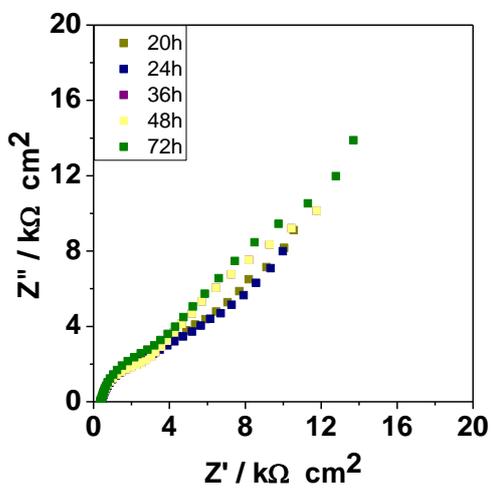
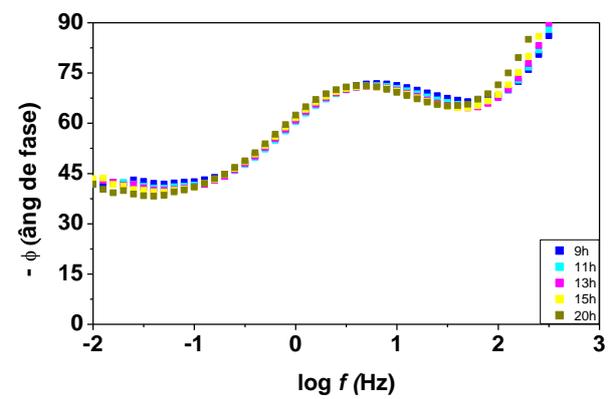
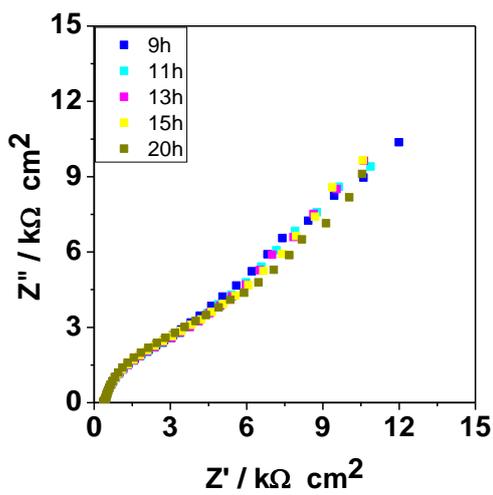
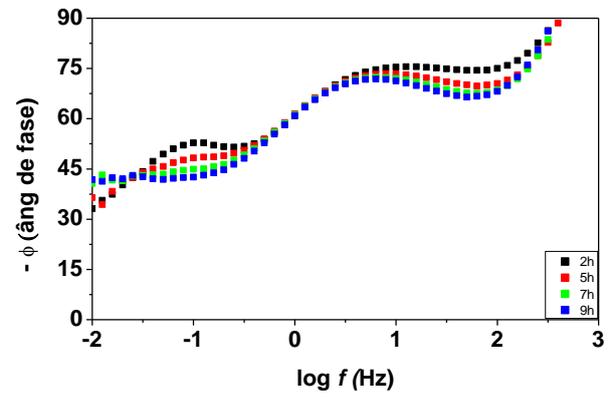
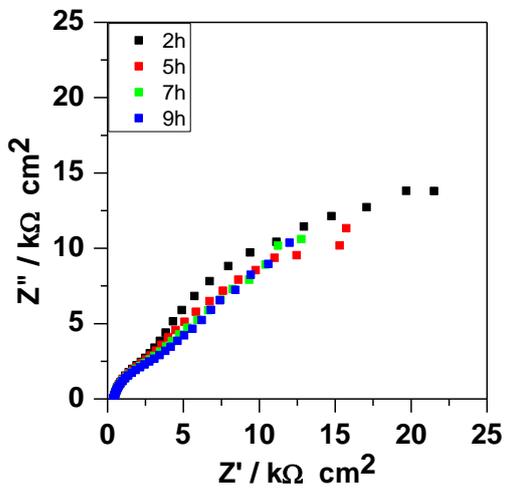
Anexo 2

- Concentração dos elementos em dois tipos de precipitados na liga AA2198-T851.



Anexo 3

- Evolução com o tempo para a liga AA2024-T3



- Evolução com o tempo para a liga AA2198-T851

