

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2002



1110000497



MARINALDA CLAUDETE PEREIRA

***"Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à
Corrosão das
Ligas de Alumínio 7010, 7050 e
7475 Utilizadas na
Indústria Aeronáutica"***

MARINALDA CLAUDETE PEREIRA

181

497

Guaratinguetá
2003

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



MARINALDA CLAUDETE PEREIRA

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 7010, 7050 E 7475
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Projetos e
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

497

Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá
2002

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



24/11/02

R\$20,00

D

MARINALDA CLAUDETE PEREIRA

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 7010, 7050 E 7475
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

P436e

Pereira, Marinalda Claudete

Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das liga de alumínio 7010, 7050, 7475 utilizadas na indústria aeronáutica / Marinalda Claudete Pereira . – Guaratinguetá : [s.n.], 2002

101f. : il.

Bibliografia: f. 87-94

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2002

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Co orientador: Prof Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Ligas de alumínio 2. Corrosão I. Título

CDU 669.715

**“EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 7010, 7050 E 7475
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA”**

MARINALDA CLAUDETE PEREIRA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

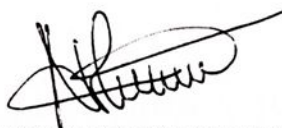
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. AÉLCIO ZANGRANDI
Unesp-Feg



Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
FAENQUIL

Setembro de 2002

DADOS CURRICULARES**MARINALDA CLAUDETE PEREIRA**

NASCIMENTO	11.02.1963 – PARAISÓPOLIS / MG
FILIAÇÃO	Benjamin Santiago Pereira Zélia Aparecida Pereira
1989/1994	Curso de Graduação Engenharia Industrial Química – FAENQUIL
1980/1984	Curso Técnico em Química – ECOMPO

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Nodderio Cadaro e Co-Orientador, Prof. Dr. Roberto Zentel Nakagao pela orientação, paciência, dedicação e principalmente por acreditarem-me e participar de várias reuniões científicas e palestras em várias regiões do país, me ajudando a mostrar este trabalho para conquistá-lo através de prêmios, artigos e citações de outras pesquisas paralelas, além de despertar o interesse de outros pesquisadores e a necessidade de concretização deste projeto e de outros que virão. Também pela oportunidade de compartilhar seus conhecimentos tão valiosos e independentes, as publicações nacionais e internacionais.

As professoras do Laboratório de Química e também grandes amigas, Conceição e Ana Maria, que sempre me ajudaram e auxiliaram nas atividades práticas.

As funcionárias do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial as amigas, Valéria e Lúcia, pelo auxílio durante a organização e montagem das análises.

As funcionárias da seção de pós-graduação, Elina, Rosana e Mueli, pela dedicação e atenção sempre prestada durante o atendimento.

As funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá, em especial a Ana Maria, pela atenção e atendimento sempre prestado e vontade de ajudar.

A toda equipe do Grupo de Electroquímica e Corrosão, especialmente a professora, que sempre me ajudou e auxiliou durante estes anos.

Às minhas amigas e colegas da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, especialmente as amigas, que sempre me ajudaram e auxiliaram durante estes anos.

A Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A. (EMBRAER), pelo fornecimento das placas de alumínio.

Às minhas amigas e colegas da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, especialmente as amigas, que sempre me ajudaram e auxiliaram durante estes anos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e aos meus irmãos, que sempre acreditaram e continuam acreditando em meus sonhos.

Dedico,

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro* e Co-Orientador, *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* pela orientação, paciência, dedicação e principalmente por incentivar-me a participar de vários congressos científicos e palestras em várias regiões do país no intuito de mostrar este trabalho para engrandecê-lo através de críticas, sugestões e observações de outras pesquisas paralelas, além de despertar o espírito criativo e científico necessário à concretização deste projeto e de outros que virão. Também pela oportunidade de compartilhar seus conhecimentos tão valiosos e indispensáveis às publicações nacionais e internacionais.

Às funcionárias do Laboratório de Química e também grandes amigas, *Conceição e Ana Maria*, que nunca mediram esforços para me auxiliar nas atividades práticas.

Aos funcionários do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial ao *Wilson e Célio*, pelo grande auxílio durante a caracterização e usinagem das amostras.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, *Elisa, Regina e Madô*, pela dedicação e atenção sempre prestada durante o atendimento.

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá, em especial à *Ana Maria*, pela presteza e principalmente pela paciência e vontade de ajudar.

A toda equipe do Grupo de Eletroquímica e Corrosão, pela amizade e pelos bons momentos vividos durante estes anos.

A todos funcionários e docentes da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá (FEG), que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Empresa Brasileira de Aeronáutica S. A (EMBRAER), pelo fornecimento das placas de alumínio.

Ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA), pela disponibilidade do equipamento de Microscopia eletrônica de varredura usado para obtenção das micrografias.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro.



Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

- FAPESP – através do projeto n.º 98/14969-1.



PEREIRA, M. C. Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das ligas de alumínio 7010, 7050 e 7475 utilizadas na indústria aeronáutica. 2002. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguá.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar de forma comparativa o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das ligas de alumínio de alta resistência mecânica utilizadas principalmente pelas indústrias aeronáuticas. As ligas 7010, 7050 e 7475 fornecidas pela EMBRAER foram submetidas a tratamentos de recozimento para obtenção de estruturas metálicas homogêneas. Os espécimes obtidos foram avaliados em solução de NaCl 3% pH 9,0 e 3,0, sendo a cada 24 horas de exposição realizada uma leitura de potencial de corrosão, curvas de polarização potenciodinâmicas, espectroscopia de impedância eletrolítica e análise química das soluções. As análises de metalografia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva revelaram a presença de constituintes intermetálicos contendo Al-Cu-Fe, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Zn que podem atuar como cátodos ou como anodos frente à matriz. Um maior número de partículas que atuam como sítios ativos foi observado nas ligas recozidas. Os potenciais mais negativos indicam maior tendência à corrosão, neste sentido as ligas recozidas mostram maior tendência à corrosão. Os perfis obtidos nas curvas de polarização indicam que o processo de corrosão é controlado em todo o tempo por etapas de difusão e em todo o tempo por dissolução de um filme. Os maiores valores de resistência de polarização foram observados para as ligas recozidas.

“A ciência será sempre uma busca,
jamaís um descobrimento real.

É uma viagem, nunca
uma chegada ”

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de alumínio, Liga aeronáutica, Tratamento térmico.

Karl Popper

PEREIRA, M. C. **Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das ligas de alumínio 7010, 7050 e 7475 utilizadas na indústria aeronáutica.** 2002. 101f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar de forma comparativa o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das ligas de alumínio de alta resistência mecânica utilizadas principalmente pelas indústrias aeronáuticas. As ligas 7010, 7050 e 7475 fornecidas pela EMBRAER, foram submetidas a tratamentos de recozimento pleno, solubilização e envelhecimento. O comportamento eletroquímico das diferentes microestruturas obtidas com os tratamentos térmicos foi estudado em solução de NaCl 5% (pH 6,0), aerada e desaerada, através de medidas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As análises das superfícies através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, revelaram a presença de constituintes intermetálicos contendo Al-Cu-Fe, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Zn que podem atuar como catodos ou como anodos frente à matriz. Um maior número de partículas que atuam como sítios ativos foi observado nas ligas recozidas. Os potenciais mais negativos indicam maior tendência à corrosão, neste sentido as ligas recozidas mostram-se mais susceptíveis à corrosão. Os perfis obtidos nas curvas de polarização indicam que o processo de corrosão é controlado em meio aerado por difusão de oxigênio e em meio desaerado por dissolução de um filme. Os maiores valores de resistência de polarização encontrados em ambos meios para as ligas envelhecidas em relação às ligas recozidas, mostram que o filme formado sobre as ligas envelhecidas é mais resistente. Maiores perdas de massa foram encontradas para as ligas recozidas.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de alumínio, ligas aeronáuticas, tratamento térmico, microestrutura, corrosão.

PEREIRA, M. C. **Effect of the thermal treatment on the corrosion resistance of 7010, 7050 and 7475 aluminum alloys used in the aeronautical industry.** 2002. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

The objective of this work was to study in comparative way the effect of the thermal treatment on the corrosion resistance of high-strength aluminum alloys used mainly by aeronautical industries. The 7010, 7050 and 7475 alloys supplied by EMBRAER, were submitted to full annealing, solution heat treating and aging. The electrochemical behavior of the alloys after the different thermal treatments was studied in air-saturated and deaerated 5% NaCl (pH 6,0) solution, through measurement of open-circuit potential, potentiodynamic polarization, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The analyses of the surfaces through optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive analyzer, revealed the presence of intermetallic compounds containing Al-Cu-Fe, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Zn that can act either cathodes or anodes front to the matrix. A larger number of particles that can act as active areas were observed in the full-annealed alloys. The more negative potentials indicate a larger tendency to corrosion; in this sense the full-annealed alloys were shown to be more susceptible to corrosion. The shape of the polarization curves indicates that the corrosion process is controlled by oxygen diffusion in air-saturated media and by a film dissolution in deaerated solution. The largest values of polarization resistance found in both media for aged alloys in relation to full-annealed alloys, show that the film formed on the aged alloys is more corrosion resistant. The mass losses were higher full-annealed alloys.

KEYWORDS: Aluminum alloys, aeronautical alloys, heat treatment, microstructure, corrosion.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1. INTRODUÇÃO.....1

1.2 JUSTIFICATIVA.....5

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE NOMENCLATURA, TRATAMENTOS

TÉRMICOS E MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ALUMÍNIO

2.1 SISTEMA DE NOMENCLATURA DAS LIGAS DE ALUMÍNIO.....7

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM LIGAS DE ALUMÍNIO.....9

2.3. MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ALUMÍNIO.....13

3 ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO EM LIGAS

3.1 CORROSÃO LOCALIZADA.....21

3.2 CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO

3.2.1 Corrosão por pite.....26

3.2.2 Corrosão intergranular.....27

3.2.3 Corrosão por esfoliação.....28

3.2.4 Corrosão sob tensão (CST).....28

3.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS 7XXX.....30



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1	PREPARO DE CORPOS-DE-PROVA E TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	36
4.2	ANÁLISE METALOGRÁFICA.....	39
4.3	ENSAIOS DE CORROSÃO POR IMERSÃO.....	39
4.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	41
4.5	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	42
4.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1	IDENTIFICAÇÃO DE CONSTITUINTES INTERMETÁLICOS.....	48
5.2	PERDA DE MASSA E IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO.....	55
5.3	DUREZA DAS LIGAS.....	59
5.4	ANÁLISES DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	
5.4.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	61
5.4.2	Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada naturalmente.....	64
5.4.3	Curvas de polarização potenciodinâmica em solução desaerada.....	66
5.4.4	Voltametria cíclica.....	70
5.4.5	Medidas de impedância eletroquímica.....	75
	CONCLUSÕES.....	85
	REFERÊNCIAS.....	87
	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	ANEXO A – Difratoograma de raios-X obtido para a liga 7050-T7.....	96



ANEXO B – Difratoograma de raios-X obtido para a liga 7050-R.....	97
ANEXO C – Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$.....	98
ANEXO D - Ficha do banco de dados (ICDD) para o Cu_2O.....	99
ANEXO E - Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Al}(\text{OH})_3$.....	100
ANEXO F - Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$.....	101



LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Variação da dureza da liga Al-4%Cu às temperaturas de envelhecimento de 130 °C e 190 °C (SILCOCK, J.M.; HEAL, T.J.; HARDY, H.K. apud HATCH, 1984).....10
- FIGURA 2 - Curvas de dureza em função do tempo para a liga Al-1,7Zn-3,4Mg envelhecida a 150°C, mostrando o efeito individual e combinado da adição de Cu e Ag (CARAHER, S.K.; POLMEAR, I.J.; RINGER, S.P. apud RINGER; HONO, 2000).....11
- FIGURA 3 - Esquema do tratamento térmico de recozimento pleno aplicado às ligas de alumínio.....37
- FIGURA 4 - Esquema do tratamento térmico de solubilização e envelhecimento aplicado às ligas de alumínio.....38
- FIGURA 5 - Aparelhagem para experimentos de polarização eletroquímica: (a) esquema de circuito elétrico (b) esquema da aparelhagem (ASM HANDBOOK, 1987).....44
- FIGURA 6 – Diagrama de bloco para um sistema de impedância eletroquímica.....46
- FIGURA 7 – Fluxograma de métodos e procedimentos.....47
- FIGURA 8 - MEV da liga 7050-T7, após polimento. Partículas de $\text{Al}_3\text{CuMg}_2\text{Zn}$ (A1) e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A2).....48
- FIGURA 9 – MEV da liga 7050-R mostrando partículas de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A3), $\text{Al}_{4,5}\text{Cu}$ (A4) e vários pites (A5).49

FIGURA 10 - MEV da liga 7050-E, após polimento.....	50
FIGURA 11 - EDS sobre a partícula (B) de $Al_{12}Cu_6Fe_2Zn$	50
FIGURA 12 - MEV da liga 7010-T7, após polimento. Partícula de $Al_{12}Cu_2Fe$ (C)....	51
FIGURA 13 - MEV da liga 7010-R, após polimento. Partícula de Al_9Cu_2Fe (D).....	51
FIGURA 14 - MEV da liga 7010-E, após polimento.....	52
FIGURA 15 - EDS sobre a partícula (E) de Al_6Cu_3Fe	52
FIGURA 16 - MEV da liga 7475-T7, após polimento.....	53
FIGURA 17 - MEV da liga 7475-R, após polimento.....	53
FIGURA 18 - MEV e EDS da liga 7475-E, após polimento.....	54
FIGURA 19 - MO da liga 7010-E mostrando a formação de um filme espesso (I1) e outro fino (I2) e mais aderente. A região mais escura (I3) exibe a superfície corroída do substrato.....	55
FIGURA 20 - MO da liga 7010-E mostrando regiões circulares corroídas (J).....	55
FIGURA 21 - MO da liga 7010-R exibe a fragilidade de filme (k) formado sobre a superfície da liga.....	56
FIGURA 22 - MO da liga 7010-T7 exibindo diferentes tipos de produtos na superfície, sendo as regiões vermelhas (L1) e azuis (L2) constituídas por compostos provavelmente a base de cobre (por exemplo Cu_2O , $Cu(OH)_2$) (BUCHHEIT; BOGER, 2001).....	56
FIGURA 23 - Histograma da perda de massa percentual das ligas nas condições estudadas.....	58
FIGURA 24 - Histograma da redução percentual da dureza das ligas nas condições estudadas.....	60
FIGURA 25 - Medidas da variação do potencial com o tempo para liga 7050.....	62
FIGURA 26 - Medidas da variação do potencial com o tempo para a liga 7010.....	62

FIGURA 27 - Medidas da variação de potencial com o tempo para a liga 7475.....	63
FIGURA 28 - MO da liga 7010-T7, mostrando os pites formados.....	63
FIGURA 29 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.....	65
FIGURA 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico.....	65
FIGURA 31 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico.....	66
FIGURA 32 - Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.....	67
FIGURA 33 - Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico.....	67
FIGURA 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico.....	68
FIGURA 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl 5%.....	69
FIGURA 36 – Voltamogramas cíclicos exibindo as regiões (a) passivas e (b) passivas e transpassivas em meio aerado.....	71
FIGURA 37 – Comportamento eletroquímico da liga 7475-T7 e do Al c.p.....	72
FIGURA 38 – Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito da velocidade.....	72
FIGURA 39 – Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do desaeramento.....	73
FIGURA 40 – Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do recozimento.....	74
FIGURA 41 – Voltamogramas cíclicos mostrando o comportamento eletroquímico da	

liga 7010 em diferentes condições de tratamentos térmicos.....	75
FIGURA 42 – Diagrama de Nyquist obtido para várias amostras da liga 7010-T7 em meio aerado. Cada curva corresponde a uma medida experimental.....	76
FIGURA 43 – Diagrama de Nyquist para a liga 7010-T7 e 7010-E em meio aerado.....	77
FIGURA 44 – Diagramas de Bode em fase para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado.....	78
FIGURA 45 – Diagramas de Bode em módulo para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado.....	78
FIGURA 46 - Diagramas de Nyquist de ligas 7475-T7 em diferentes meios.....	79
FIGURA 47 - Diagramas de Bode em fase de ligas 7475-T7 em diferentes meios....	80
FIGURA 48 - Diagramas de Bode em módulo de ligas 7475-T7 em diferentes meios.....	80
FIGURA 49 – Diagramas de Nyquist para mesma liga, 7010, em diferentes em diferentes condições de tratamento térmico.....	81
FIGURA 50 – Diagramas de Nyquist de diferentes ligas em mesmas condições de tratamento térmico (envelhecida)	82
FIGURA 51 – Diagramas de Bode em fase da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.....	83
FIGURA 52 – Diagramas de Bode em módulo da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.....	83
FIGURA 53 -Diagramas de Bode em módulo de diferentes ligas em mesmas condições de tratamento térmico.....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição de materiais em aviões comerciais (STARKE Jr; STALEY, 1996).....	3
TABELA 2 - Percentagem de acidentes em aeronaves comerciais e causas mais freqüentes (AIRSAFE acesso em 04.06.2002).....	4
TABELA 3 - Composição química das ligas de alumínio em estudo.....	36
TABELA 4 – Principais fases identificadas nas ligas em estudo.....	54
TABELA 5 – Perda de massa das ligas após cinco meses de imersão em NaCl 5%....	57
TABELA 6 - Medidas de dureza Rockwell A	59
TABELA 7 - Valores médios dos potenciais em NaCl 5%, aerada.....	61
TABELA 8 – Valores médios dos parâmetros de corrosão para as ligas nas condições estudadas.....	70



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- APFIM - Microscopia do campo iônico de sonda atômica (*Atom Probe Field-Ion Microscopy*)
- (1DAP) - Sonda atômica unidimensional (*One-dimensional atom probe*)
- E_{cor} - Potencial de corrosão
- EDS - Espectroscopia de energia dispersiva (*Energy dispersive spectroscopy*)
- E_{pite} - Potencial de pite
- ENH - Potencial Normal de Hidrogênio
- HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electron microscopy*)
- J_{limite} - Densidade de corrente limite de oxigênio
- J_{passiva} - Densidade de corrente passiva
- $k\alpha 1$ - Corresponde ao espectro cuja intensidade relativa e comprimento de onda dos fótons de raios-X do cobre são 100 e $1,5405\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$)
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning electron microscopy*)
- MET - Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electron microscopy*)
- m/m - relação massa por massa
- MO - Microscopia óptica
- NACE - *National Association of Corrosion Engineers*
- PMCs - Composite de materiais poliméricos
- SAED - Difração eletrônica de área selecionada (*Selected area electron diffraction*)



STEM - Microscopia eletrônica de varredura de transmissão (*Scanning transmission electron microscopy*)

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o alumínio vem ocupando a segunda lugar na produção mundial de metais com cerca de 16 milhões de toneladas por ano. O Brasil é o sexto produtor de alumínio com cerca de 1,5 milhão de toneladas por ano. O Brasil é o único país da América Latina que produz alumínio. A indústria brasileira produz 1271 mil toneladas de alumínio por ano em 2000 (ABAL acesso em 24.07.2003).

As ligas de alumínio possuem diversas aplicações como: estruturas aeronáuticas, embalagens, componentes eletrônicos, etc. A liga 6061-T6 é a mais utilizada na indústria aeronáutica. A liga 6061-T6 é uma liga de alumínio com 1% de magnésio e 0,6% de silício. A liga 6061-T6 é a mais utilizada na indústria aeronáutica.

O alumínio apresenta uma boa resistência à corrosão atmosférica devido à formação de uma camada de óxido de alumínio de natureza compacta e aderente com espessura entre 0,01µm e 0,1µm, cuja característica principal é a baixa permeabilidade à oxigenação. Essa camada de óxido de alumínio é formada por uma reação química que ocorre a 55°C e a camada formada é de 0,01µm a 0,1µm de espessura (PANOFIAN, 1993, p. 10).

Além de ligas, o alumínio também é utilizado na fabricação de estruturas aeronáuticas, como: fuselagem, asas, etc. A liga 6061-T6 é a mais utilizada na indústria aeronáutica.

No mercado brasileiro, o alumínio é utilizado na fabricação de estruturas aeronáuticas, como: fuselagem, asas, etc. A liga 6061-T6 é a mais utilizada na indústria aeronáutica.

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$$

(1)

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 INTRODUÇÃO

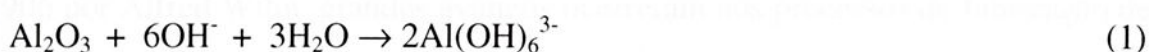
Atualmente o alumínio vem ocupando o segundo lugar na produção mundial de metais com cerca de 16 milhões de toneladas anuais. O Brasil é o sexto produtor de alumínio primário, o qual é produzidos a partir da bauxita pelo processo Hall-Héroult, antecedido pelos Estados Unidos, Rússia, China, Canadá e Austrália. A indústria brasileira produziu 1271 mil toneladas de alumínio primário em 2000 (ABAL acesso em: 24.07.2002).

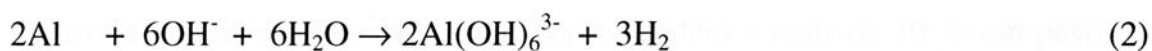
As ligas de alumínio possuem diversas aplicações como material estrutural, perdendo apenas para os aços. Apresentam densidade em torno de $2,7 \text{ g/cm}^3$, sendo aproximadamente $1/3$ da densidade do aço, que somado a sua elevada resistência mecânica as tornam úteis na construção de veículos e aeronaves (MAZZOLANI, 1995).

O alumínio apresenta boa resistência à corrosão atmosférica devido à formação espontânea de uma camada de óxidos de alumínio de natureza complexa e aderente com espessura entre $0,005\mu\text{m}$ a $0,01\mu\text{m}$, cujas características protetoras impedem a deterioração do substrato. Entretanto, em ambiente cuja umidade relativa do ar seja maior que 85%, a camada formada não apresenta um grau tão eficaz de proteção superficial (PANOSSIAN, 1993, v.1).

Além disso, em atmosferas contendo poluentes ácidos, em especial o ácido clorídrico, ocorre a solubilização do óxido de alumínio e posterior solubilização do alumínio, resultando em cloreto de alumínio, AlCl_3 , solúvel.

No meio muito alcalino, ocorre a dissolução da camada protetora e do alumínio, formando aluminato, que é solúvel, como mostram as equações (1) e (2) (GENTIL, 1996).





A resistência do alumínio aos meios agressivos tem sido melhorada através da escolha adequada dos tratamentos térmicos, adição de elementos de liga e proteção adequada contra corrosão. Mas, tanto a adição de elementos de liga quanto à execução de tratamentos térmicos influenciam a resistência à corrosão própria do alumínio. Assim, para se estudar o comportamento frente à corrosão do alumínio e suas ligas, é importante o conhecimento dos tratamentos térmicos a que os mesmos foram submetidos (PANOSSIAN, 1993, V.2).

As mudanças de propriedades dos materiais por meio de alterações microestruturais são obtidas ajustando as quantidades relativas de fases, o tamanho do grão, a forma e a distribuição das fases. Como exemplos, a dispersão de partículas finas de uma fase dura inibe o escorregamento e evita o cisalhamento de uma matriz dúctil. Um determinado aço com estrutura mais fina de ferrita e cementita será mais duro e mais resistente que um outro com mesmo teor de carbono, mas com uma granulometria mais grosseira (VAN VLACK, 1970).

As melhores propriedades mecânicas podem ser adquiridas por diferentes graus de encruamento (deformação a frio) e/ou por tratamentos térmicos. A liga terá um aumento de sua resistência mecânica através de endurecimento sendo no primeiro caso, devido ao aumento de defeitos cristalinos principalmente discordâncias e no segundo, devido à precipitação de elementos de liga na matriz. Ocasionalmente pode-se combinar os dois métodos de endurecimento. Sendo desejável realizar o trabalho a frio antes do tratamento de envelhecimento, pois, neste caso o metal é moldado mais facilmente e a reação de envelhecimento ocorrerá em temperaturas mais baixas devido ao aumento da densidade de discordâncias e lacunas formadas que atuam com núcleos para a precipitação. A dureza final é superior à obtida por qualquer dos dois processos isolados (VAN VLACK, 1970).

Desde a descoberta do método de endurecimento por precipitação, introduzido em 1906 por Alfred Wilm, grandes avanços ocorreram nos processos de fabricação de ligas de alumínio e nos tratamentos térmicos, com o objetivo de obter materiais com propriedades mecânicas bem determinadas (GUIMARÃES, 1994).



Outro fato notável é que estas ligas correspondem a mais de 70 % em peso das estruturas de uma aeronave, como mostra a Tabela 1, e estão freqüentemente expostas às condições climáticas severas com variações de temperatura e umidade, presenças de meios agressivos, partículas, esforços mecânicos, etc. Todos estes fatores associados ajudam a comprometer a vida útil de qualquer equipamento em serviço. Assim, surgem grandes interesses em buscar um melhor entendimento do comportamento eletroquímico destes materiais aeronáuticos em situações reais ou bem parecidas.

TABELA 1 – Composição de materiais em aviões comerciais (STARKE Jr; STALEY, 1996).

AVIÕES	ALUMÍNIO (% massa)	AÇO (% massa)	TITÂNIO (% massa)	PMCs (% massa)	OUTROS (% massa)
Boeing 747	81	13	4	1	1
Boeing 757	78	12	6	3	1
Boeing 767	80	14	2	3	1
Boeing 777	70	11	7	11	1
DC-10	78	14	5	1	2
MD-11	76	9	5	8	2
MD12	70	8	4	16	2

As ligas da série 7XXX de alta resistência, objeto deste estudo, estão sujeitas a corrosão localizada principalmente em meios contendo cloretos. A corrosão localizada por pite, sendo um tipo de corrosão de difícil controle e bastante prejudicial, pode causar a perfuração prematura dos metais resultando em acidentes fatais. Ainda, podem servir de locais iniciadores de formação de trincas e até mesmo comprometer a funcionalidade do metal por prejudicar o seu aspecto estético. Deste modo, os estudos de corrosão localizada por pite têm-se tornado importante.

A Tabela 2 mostra as várias condições de operação com aviões comerciais que analogamente aos aviões militares sofrem os mesmos problemas corrosivos que podem resultar em desastres aéreos. As condições ambientais corrosivas que normalmente circundam uma aeronave, são a atmosfera marinha com um alto conteúdo de sais,

depósitos de gases de escape dos motores nas estruturas, agentes químicos de remoção de gelo, e uso inadequado de removedores e limpadores de pintura.

TABELA 2 – Percentagem de acidentes em aeronaves comerciais e causas mais freqüentes (AIRSAFE acesso em 04.06.2002).

Em qual momento do vôo ocorrem os acidentes (em %).		As causas mais freqüentes dos desastres (em %).	
1º Pouso	54	1º Erros da tripulação	54
2º Decolagem	17	2º Defeito do avião	17
3º Subida	9	3º Mau tempo	9
4º Altitude de cruzeiro	6	4º Falha de manutenção	6
Manobra	6		
5º Início da descida	5	5º Falha de controle	5

Alguns fatores metalúrgicos tais como presença de elementos de liga e forma de sua distribuição, tamanho de grão, precipitados em contornos de grão e inclusões, influenciam a corrosão localizada nos materiais. Estes fatores são decorrentes dos diferentes tratamentos térmicos a que uma mesma liga é submetida; apesar de possuir mesma composição química, diferentes microestruturas podem ser obtidas e diferentes interações com meio o aquoso podem ser esperadas. Assim, os tratamentos térmicos de recozimento pleno e envelhecimento foram propostos para estudar as ligas 7010-T74, 7050-74 e 7475-T761 fornecidas pela EMBRAER – Empresa Brasileira de Aeronáutica S. A. .

Como a corrosão eletroquímica corresponde a 90% dos casos de corrosão na natureza e, como o ânion cloreto é abundante em atmosferas oceânicas, o meio de NaCl 5% (m/m) e pH 6, 0 foi escolhido como eletrólito.

O estudo comparativo entre as três ligas de alumínio com diferentes tratamentos, de envelhecimento e de recozimento, permitirá compreender melhor o mecanismo pelo qual ocorre a corrosão localizada nestas ligas e o comportamento eletroquímico das diferentes microestruturas em meio salino.

1.2 JUSTIFICATIVA

As ligas quaternárias de alumínio 7010, 7050 e 7475 (Al-Zn-Mg-Cu), de alta resistência mecânica, são amplamente utilizadas como materiais estruturais na construção de aeronaves. Estas ligas geralmente são tratadas termicamente para obter melhores propriedades mecânicas, devido às modificações microestruturais ocorridas durante o tratamento. No entanto, as características multifásicas, na forma de inclusões ou precipitados, que apresentam estas ligas também aumentam a susceptibilidade à corrosão localizada.

A resistência à corrosão generalizada depende principalmente da quantidade relativa dos elementos cobre e magnésio, mas a corrosão localizada está freqüentemente associada à existência de fases de Al-Cu-Mg, Al-Cu ou Mg-Zn que formam pares galvânicos com a matriz (CABOT et al., 1992).

Vários estudos têm mostrado que as ligas de alumínio aeronáuticas são suscetíveis à corrosão por pite, corrosão por esfoliação, corrosão sob tensão, corrosão intergranular e empolamento pelo hidrogênio em um ambiente tropical marinho. As áreas mais afetadas nos aviões foram nas estruturas dos “wings” internos e externos, seguido pelas áreas internas da fuselagem e das superfícies de controle de voo. Além disso, a corrosão localizada aumenta a tensão residual e diminui a vida em fadiga (ALVAREZ, 1997).

Para controlar a corrosão em aeronaves operando em atmosfera oceânica ou industrial é necessário estudar as características do ambiente, o comportamento do material no ambiente, implementar programas e planos de manutenção para controlar, avaliar e inibir o processo de corrosão (ALVAREZ, 1997).

O presente trabalho permitirá avaliar, através de diferentes técnicas, a resistência à corrosão das ligas da série 7XXX desenvolvidas especialmente para serem utilizadas pelas indústrias aeronáuticas como componentes essenciais que formam parte da fuselagem e do sistema de sustentação dos aviões.

Alguns destes componentes são submetidos a banhos químicos de limpeza e condicionamento antes da montagem, e posteriormente, são revestidos ou pintados. Com estes processos se modifica, de forma não controlada, a morfologia superficial

além de formar produtos de reação de diversas naturezas, desconhecendo o seu efeito na resistência à corrosão do componente. Deve-se considerar que a especificidade do trabalho e a falta de interesse em divulgar resultados de pesquisa nesta área fazem com que a literatura técnico-científica internacional indexada seja escassa ou de difícil acesso. Ainda, justifica-se seu desenvolvimento pela necessidade da indústria nacional dispor de conhecimento de tamanha importância estratégica.

Assim, através da correlação entre testes eletroquímicos e diferentes microestruturas será possível compreender melhor o fenômeno corrosivo em aviões, estabelecendo critérios para seleção de materiais de melhor resistência ao meio salino.



2. CONSIDERAÇÕES SOBRE NOMENCLATURA, TRATAMENTOS TÉRMICOS E MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ALUMÍNIO

2.1 SISTEMA DE NOMENCLATURA DAS LIGAS DE ALUMÍNIO

As nomenclaturas das ligas trabalhadas de alumínio são feitas através de um acordo internacional denominado “Declaração do acordo de um sistema internacional para designação de ligas de alumínio”. O sistema é autorizado pelo Instituto de Padronização Nacional Americano (ANSI) em sua especificação H35. 1 “Sistemas de designação de tratamento de ligas de alumínio pelo Padrão Nacional Americano” (CHEMICALPROCESSING acesso em 22.01.2002).

As ligas trabalhadas fornecidas como produtos laminados, extrudados ou trefilados, são classificadas em grupos levando em consideração o seu principal elemento de liga. Isto é realizado por meio de um sistema de quatro dígitos, criado nos Estados Unidos e adotado no Brasil através da ABNT/NBR-6834/1981, sendo que o primeiro dígito indica o grupo ou o elemento principal da liga, o segundo, modificações da liga original ou dos limites de impureza e os dois últimos, identificam os elementos de liga, aproximadamente, ou a impureza do alumínio no caso do grupo 1XXX. Há atualmente 10 grupos diferentes de ligas de alumínio (PANOSSIAN, 1993, v.2).

Segundo a ABNT/NBR-6835 (1981) em seu sistema de designação de tratamentos, os produtos trabalhados e endurecidos por deformação são designados por H seguidos de um ou mais dígitos. Após H, o primeiro número refere-se às operações básicas e o outro ao grau de endurecimento por deformação. Os produtos trabalhados e fundidos, endurecíveis por precipitação, são designados pelo número da liga seguido da letra T e de um ou mais dígitos: o primeiro indica a seqüência de tratamento térmico, o segundo indica a modificação do tratamento básico, e o terceiro, quando existir, a condição de alívio de tensões. Dependendo do processo de fabricação, as

ligas de alumínio fundidas, podem ou não ser tratadas termicamente. Os números de 1 a 10 que acompanham a letra T, indicam as seqüências específicas de tratamentos básicos. Por exemplos:

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

T4 = solubilizado e envelhecido naturalmente até uma condição substancialmente estável. Aplica-se aos produtos que não sofreram deformação plástica depois do tratamento térmico de solubilização, ou nos quais o efeito do encruamento, devido ao aplanamento ou endireitamento, pode ser desprezado ao serem fixados os limites para as propriedades mecânicas;

T6 = solubilizado e envelhecido artificialmente. Aplica-se aos produtos que não sofreram deformação plástica depois do tratamento térmico de solubilização, ou nos quais o efeito do encruamento, devido ao aplanamento ou endireitamento pode ser desprezado nos limites das propriedades mecânicas;

T7 = solubilizado e estabilizado. Aplica-se aos produtos que são estabilizados depois do tratamento térmico de solubilização, continuando o processo de envelhecimento além do ponto de maior resistência mecânica, a fim de se controlar alguma característica especial.

Para uma condição instável da liga, estado solubilizado, utiliza a letra W. Outras condições de tratamento são designadas por F e O: F – como fabricado: para produtos dúcteis que não tiveram controles especiais dos tratamentos (térmicos ou mecânicos) e O – recozido: utiliza-se para os produtos dúcteis recristalizados e na condição de maior ductilidade e estabilidade dimensional.

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM LIGAS DE ALUMÍNIO

A grande maioria de ligas trabalhadas de alumínio torna-se resistente por meio de endurecimento por precipitação, ou seja, por envelhecimento. Em ligas de alumínio da série 7XXX, a alta resistência se deve principalmente ao conteúdo de zinco e magnésio. Porém, são susceptíveis à corrosão sob tensão (CST), o que restringe o seu uso em condição de máxima dureza. Na faixa de temperatura entre 440 °C a 482 °C, o alumínio mantém uma quantidade significativa de zinco e magnésio em solução sólida. Nestas temperaturas os microligantes como ferro, cromo, apresentam baixa difusão, assim, a distribuição destes permanece inalterada (FONTANA; STAEHLE, 1972).

O resfriamento rápido da solução sólida, usualmente próxima da temperatura ambiente, resulta em uma solução sólida supersaturada (SSS) que nessa temperatura se decompõe por envelhecimento subsequente, como se observa em ligas Al-Cu com 4,5% de Cu, ocorrendo à formação de uma distribuição fina de precipitado durante o envelhecimento, e terá a liga, um acréscimo em sua resistência. A precipitação controlada de partículas finas às temperaturas ambiente ou elevada, após a operação de resfriamento, é usada para melhorar as propriedades mecânicas das ligas tratadas termicamente (FONTANA; STAEHLE, 1972).

Algumas ligas de alumínio exibem mudanças de propriedades à temperatura ambiente após o resfriamento. Este processo é conhecido como envelhecimento natural e pode começar imediatamente após o resfriamento, ou após um período de incubação. A condição de estabilização pode requerer alguns dias ou anos, dependendo da natureza da liga. O processo de endurecimento pode ser acelerado por aquecimento acima da temperatura ambiente elevando até certo ponto as propriedades mecânicas; esta operação é referida como envelhecimento artificial ou tratamento térmico de precipitação. À medida que se eleva a temperatura durante o envelhecimento o processo de precipitação é acelerado, porém, a dureza máxima que se obtém não será tão elevada (HATCH, 1984).

Nas ligas da série 2XXX, 2024 e 2036, a maior resistência ocorre dentro de alguns dias à temperatura ambiente e as propriedades mecânicas são essencialmente

estáveis após quatro dias. Assim, estas ligas são amplamente usadas com tratamentos dos tipos T4, T3, T361 para a 2024 e T4 para 2036 (HATCH, 1984).

O superenvelhecimento, embora diminua as propriedades mecânicas, é aplicável a algumas ligas da série 7XXX, como exemplo a 7475-T73, para algumas aplicações em que a maior resistência à corrosão sob tensão ou a maior estabilidade dimensional para serviços em temperaturas elevadas, são fatores desejáveis (HATCH, 1984).

A curva de envelhecimento é uma função de três principais variáveis: a temperatura em que se dá o envelhecimento, como visto na Figura 1, a composição da liga como visto na figura 2, e o tempo. Às temperaturas muito altas, o endurecimento ocorre rapidamente porque a difusão dos elementos ligantes é mais elevada. Entretanto, os efeitos de amolecimento são acelerados e resultam numa redução do pico da dureza máxima. Às temperaturas extremamente baixas, a difusão é praticamente desprezível, não chegando ocorrer endurecimento por precipitação. Esse fenômeno é usado na indústria aeronáutica para rebites solubilizados de ligas de alumínio, que normalmente endurecem a temperatura ambiente. Depois da solubilização são mantidos em refrigeradores até o momento de sua aplicação (REED-HILL, 1982).

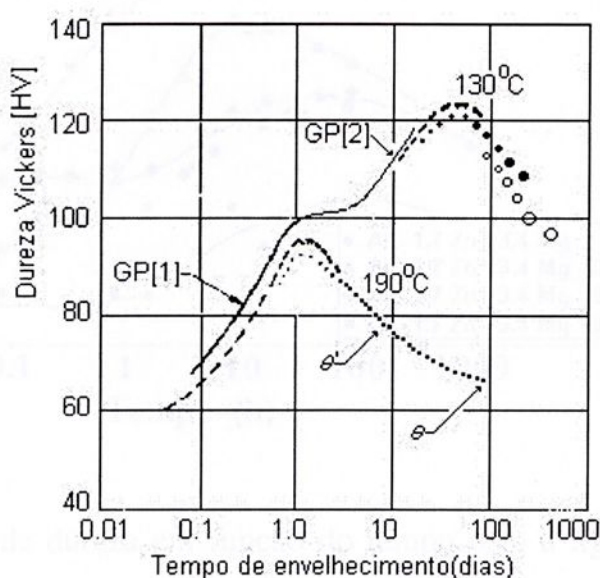


Figura 1 - Variação da dureza da liga Al-4%Cu às temperaturas de envelhecimento de 130 °C e 190 °C (SILCOCK, J.M.; HEAL, T.J.; HARDY, H.K. apud HATCH, 1984).

Quanto à composição, para baixas concentrações de soluto, o grau de supersaturação é pequeno no final do tratamento de solubilização e a energia livre do sistema é pouco maior que a da concentração de equilíbrio. Assim, a nucleação da segunda fase é difícil, o endurecimento ocorre lentamente em temperatura constante e a dureza máxima que pode ser obtida não será tão grande. O aumento da concentração total de soluto eleva a dureza máxima em uma determinada temperatura de envelhecimento, além disso, permite obter mais rapidamente a dureza máxima. Neste caso, a velocidade de nucleação aumenta devido à maior diferença de energia livre entre os estados supersaturado e de equilíbrio, enquanto a velocidade de crescimento aumenta em virtude da maior quantidade de soluto disponível para a formação de precipitados (REED-HILL, 1982).

A adição de cobre (Cu) e prata (Ag) à liga Al-Zn-Mg resulta em uma resposta rápida ao endurecimento por precipitação, obtendo-se um aumento significativo na dureza máxima, como mostra a Figura 2 (RINGER; HONO, 2000).

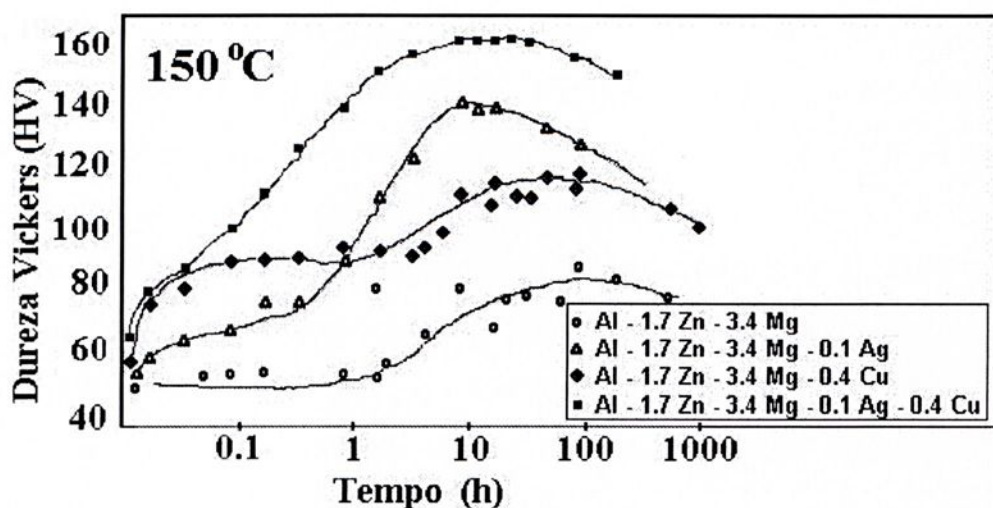


Figura 2 - Curvas de dureza em função do tempo para a liga Al-1,7Zn-3,4Mg envelhecida a 150 °C, mostrando o efeito individual e combinado da adição de Cu e Ag (CARAHER, S.K.; POLMEAR, I.J.; RINGER, S.P. apud RINGER; HONO, 2000).

A resistência máxima, em ligas da série 7XXX, pode ser convenientemente obtida pelo tratamento do tipo T6, que consiste em um envelhecimento em torno de 121 °C durante 24-48 horas. Nas ligas deste grupo contendo cobre, tais como as ligas 7075-T6 (5,6Zn-2,5Mg-1,6Cu), 7178-T6 (6,8Zn-2,8Mg-2,0Cu) e 7079-T6 (4,3Zn-3,2Mg-0,6Cu), os efeitos de um intervalo de envelhecimento natural podem ser eliminados pelo uso de tratamentos de dois degraus; tais com 4h a 100 °C mais 8h a 160 °C, obtendo a mesma resistência de tratamento do tipo T6 (HATCH, 1984).

O tratamento de superenvelhecimento do tipo T7X foi introduzido por volta de 1960, para melhorar a resistência à corrosão das ligas 7XXX contendo mais de 1% de cobre. O tratamento T76 foi aplicado às ligas 7075 e 7178 para melhorar a resistência à corrosão por esfoliação. A partir de então, os tratamentos T7 foram desenvolvidos para ligas de última geração tal como a 7475, sendo baseados no fato de que a corrosão seletiva em contornos de grão é reduzida com o aumento do superenvelhecimento. O tratamento é realizado em temperaturas entre 160 °C a 177 °C, após uma exposição controlada em temperaturas mais baixas para permitir a formação de número considerável de zonas GP que são estáveis às temperaturas mais altas (HATCH, 1984).



2.3 MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ALUMÍNIO.

Em geral as características microestruturais de importância para controlar as propriedades das ligas de alumínio de uso aeronáutico incluem (STARKE Jr; STALEY, 1996):

(a) Coerência e distribuição dos precipitados de endurecimento. Estes precipitados se formam de maneira intencional durante o tratamento de envelhecimento. Os tamanhos dos precipitados são normalmente de 1 – 10 nm. O tratamento de envelhecimento destas ligas produz três tipos de precipitados na matriz: zona Guinier-Preston (GP), precipitados metaestáveis e precipitados estáveis.

As zonas GP são finas, com agrupamento completamente coerente de elementos de soluto e têm a mesma estrutura cristalina da matriz. As zonas GP são, normalmente, os precursores de precipitados metaestáveis. Eles nucleiam principalmente na matriz, ou homogeneamente ou heterogeneamente no agrupamento de vacâncias e menos frequentemente em discordâncias.

Os precipitados metaestáveis normalmente têm uma estrutura cristalina que é diferente a da matriz e são completamente coerentes com a matriz ao menos em uma interface. Eles têm interfaces ao longo das discordâncias desajustadas que não são completamente coerentes. São maiores que as zonas GP, quase que frequentemente, se formam por transformação da zona GP. Eles podem também nuclear em discordâncias.

Os precipitados estáveis ou de equilíbrio são maiores e mais espaçados. Podem formar-se por transformação de precipitados metaestáveis. Também podem nuclear em discordâncias e em interfaces tais como contornos de grão e subgrão, interface entre outras partículas e a matriz. Como seus tamanhos aumentam, mais discordâncias desajustadas podem ser introduzidas em certas interfaces para manter um grau de coerência.

(b) Tamanho e distribuição das partículas dispersóides. Estas partículas se formam durante o pré-aquecimento do lingote por precipitação dos elementos de transição tais como cromo, manganês ou zircônio como partículas de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ ou $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ e Al_3Zr , respectivamente. Estão presentes para controlar a estrutura do grão e o grau de recristalização. Apresentam-se normalmente na faixa de

10-200 nm e pelo menos uma de suas interfaces é coerente com a matriz. Todas estas partículas são suficientemente resistentes e seus tamanhos permanecem estáveis após o pré-aquecimento, a menos que tratamentos térmicos subsequentes sejam desenvolvidos muito acima da temperatura de tratamento convencional da solução.

(c) *Partículas constituintes intermetálicas.* Estas se formam por uma reação eutética durante a solidificação, com as impurezas de ferro e silício. As partículas constituintes contendo ferro são insolúveis, devido à solubilidade do ferro no alumínio ser reduzida pelos elementos ligantes. Embora o silício tenha apreciável solubilidade no alumínio, esta solubilidade é reduzida pelos elementos ligantes, particularmente o magnésio. O tamanho e a distribuição de partículas constituintes são controlados pela velocidade de solidificação do lingote, composição química, extensão e natureza da deformação do grão. O tamanho das partículas diminui com o aumento da velocidade de solidificação, diminuição do conteúdo de ferro e silício e ou silício e com a quantidade de aumento da deformação do grão. Geralmente, em placas grossas as partículas constituintes insolúveis são mais grosseiras e distribuídas muito heterogeneamente. Em chapas finas são mais finas e distribuídas mais homogeneamente. Normalmente o tamanho das partículas está entre 1 – 30 μm .

(d) *Outros fatores.* Os demais fatores que também controlam a microestrutura são grau de recristalização, tamanho e forma do grão, textura cristalográfica e porosidade.

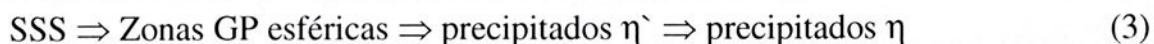
Segundo Ringer e Hono (2000) a precipitação em ligas comerciais de alumínio normalmente inicia-se com a formação de zonas GP, que pode ser considerada como precipitados metaestáveis completamente coerentes. A evolução subsequente da microestrutura envolve a substituição das zonas GP por fases mais estáveis. Isto ocorre principalmente porque as zonas GP são isomorfas com a matriz e, portanto, tem uma energia interfacial menor que as fases precipitadas de equilíbrio ou intermediárias, as quais possuem uma estrutura cristalina diferente. Como resultado, a barreira de nucleação para as zonas GP é significativamente menor. O tamanho típico das zonas GP é na ordem de 10 nm, e a composição química destes precipitados não é facilmente medida com microscopia eletrônica analítica. Além disso, muitos resultados experimentais sugerem que o agrupamento de soluto ocorre antes da precipitação das

zonas GP, e isto modifica tanto a natureza como a cinética do processo de precipitação.

Embora as zonas GP são facilmente observadas por MET e medidas de resistividade elétrica, observações claras de grupos de solutos não são possíveis, igualmente com um microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (HRMET). A sonda atômica pode detectar átomos simples, e assim, torna-se possível detectar perfeitamente o agrupamento de soluto, o qual parece estar bem antes dos estágios iniciais de endurecimento. Portanto, o uso da técnica de sonda atômica para estudar os processos de precipitação pode esclarecer muitos problemas remanescentes na metalurgia física das ligas de alumínio endurecíveis por envelhecimento. Isto é também de interesse tecnológico, dado que as variações nos tratamentos térmicos, condições de tensão antes do envelhecimento e composição das ligas, induzem mudanças significativas na microestrutura, e daí permanece considerável o potencial para o projeto de ligas de alumínio de alta resistência (RINGER; HONO, 2000).

Os estudos combinados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de campo iônico de sonda atômica (APFIM) foram realizados para esclarecer o efeito de microligantes e a origem do endurecimento nestas ligas. Foi mostrado que a natureza e a cinética do processo de precipitação dependem das interações soluto-soluto que produzem os grupos de solutos. Os grupos de solutos que antecedem a formação de zonas GP ou de precipitação, têm um papel definido na natureza e cinética dos processos de precipitação subsequente. Além disso, as interações entre agrupamento de soluto e discordância podem ter um efeito significativo no endurecimento, as origens das quais parecem ser diferentes da definição convencional do endurecimento por precipitação (RINGER; HONO, 2000).

Uma representação simplificada da seqüência de precipitação destas ligas pode ser como indicado abaixo, embora esta seja dependente da composição da liga. O processo de precipitação que tem sido identificado em ligas Al-Zn-Mg envelhecidas em temperaturas abaixo do solvus da zona GP é:



A solução sólida supersaturada (SSS) é obtida pelo tratamento da solução seguido por um resfriamento à temperatura mais baixa. O processo de decomposição é bastante dependente da concentração em excesso de vacâncias e assim sensível às condições de resfriamento. A decomposição inicia-se com a formação de zonas GP. Dois tipos de zonas têm sido proposto formar: zonas GPI ricas em soluto a qual é dominante em ligas Al-Zn e Al-Zn-Mg com baixo teor de magnésio; e zonas GPII ricas em soluto/vacância. A fase de transição (η') é semicoerente e apresenta uma estrutura geralmente considerada como sendo hexagonal. A fase η de equilíbrio (MgZn_2) também apresenta uma estrutura hexagonal, porém, incoerente com a matriz e pode nuclear diretamente da solução sólida (FERRAGUT; SOMOZA; TOLLEY, 1999).

Durante o superenvelhecimento à temperatura de envelhecimento mais alta, ocorre um aumento na quantidade de (η'). Um acréscimo de temperatura ou tempo convertem as fases semicoerentes em fases incoerentes. As fases (η') e (η) estão freqüentemente presentes nos contornos de grão, especialmente após resfriamento vagaroso a partir da temperatura de tratamento térmico da solução. Também, a precipitação pode ocorrer durante o envelhecimento (FONTANA; STAEHLE, 1972).

Nas ligas em que a relação $\text{Zn/Mg} > 1$ o endurecimento por precipitação ocorre através da sequência GP para precipitados incoerentes $\text{GP} \rightarrow \eta' \rightarrow \eta (\text{MgZn}_2)$.

Se a relação $\text{Zn/Mg} < 1$, a precipitação ocorre através da sequência $\text{GP} \rightarrow \text{T}' \rightarrow \text{T}(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2)$ (ARCHAMBAUT; MOREAUX; BECK, 1986).

As características microestruturais relevantes encontradas em ligas de alumínio, segundo Padilha (2002), podem ser classificadas em cinco tipos:

1) compostos metálicos formados durante a solidificação e que permanecem praticamente insolúveis durante o processamento termomecânico, tais como Al_3Fe , $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}$, $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$, $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e Si;

2) compostos intermetálicos formados durante a solidificação e que podem ser dissolvidos durante o processamento termomecânico, tais como Mg_2Si , Al_2Cu , $\text{Al}_4\text{CuMg}_5\text{Si}_4$, Al_2CuMg , $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu})_2$ e $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Zn})_{49}$;

3) partículas intermetálicas formadas durante o primeiro tratamento térmico ou termomecânico a partir da solução supersaturada produzida na solidificação. Estas

partículas, dispersóides, são praticamente insolúveis depois de formada: $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$;

4) precipitados formados durante os tratamentos térmicos de precipitação, em temperaturas relativamente baixas. Podem ser facilmente dissolvidos e reprecipitados por meio de tratamento térmicos: CuAl_2 , Al_2CuMg , $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu})_2$, $\text{Al}_4\text{CuMg}_5\text{Si}_4$ e uma variedade de zonas de GP e precipitados metaestáveis e,

5) inclusões não metálicas, indesejáveis: Al_2O_3 , MgO e MgAl_2O_4 .

Engdahl et al. (2002) investigaram os precipitados finos formados após vários tratamentos térmicos em ligas 7XXX livres de Cu, Al-Zn-Mg, com diferentes proporções de Zn: Mg (1,7 e 3,2) e em ligas contendo cobre, Al-Zn-Mg-Cu, com relação Zn: Mg de 1,7. As ligas livres de cobre revelaram a presença de zonas GP II em todos os tratamentos usados. O número de partículas aumentou com o tempo de envelhecimento, mas (η') foi a fase precipitada predominante acima de 6h a 150°C. Em ligas contendo Cu, foi observado também a ocorrência de zonas GP I. Por meio de uma análise de sonda atômica dimensional (1DAP) foi mostrado que a proporção de Zn: Mg nos precipitados diminui com um tempo muito longo de tratamento térmico e que a densidade de partículas teve uma redução. Entre as ligas livres de Cu, a de maior proporção de Zn: Mg apresentou menor tamanho de precipitado e maior densidade de partículas. Por meio de difração eletrônica de área selecionada (SAED) do material foi evidenciada a presença de partículas de mesmo tipo em ambas ligas.

Entre as ligas de alumínio 7010 com tratamento do tipo T351, T651 e T7451 em meio contendo cloreto, a liga com tratamento T7451 mostrou-se menos susceptível à corrosão sob tensão fraturante devido à presença de precipitados grandes, os quais aumentam a resistência à corrosão intergranular e por pite. E o efeito do envelhecimento prolongado na corrosão sob tensão pode ser atribuído à mudança no volume e na distribuição de precipitados de MgZn_2 , o menor para a liga subenvelhecida, T351, e o maior para a liga superenvelhecida, T7451 (PUIGGALI et al., 1998).

Dois tipos de precipitados grandes foram identificados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X, na matriz e nos contornos de grão sendo os esféricos de 1-10 μm , Mg_2Si , e os alongados de aproximadamente 12

μm , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Com os exames por MET na matriz seguidos por difração de raios-X dois precipitados menores foram revelados sendo os de Al_3Zr , redondos e de 10 a 30 nm, para todas as ligas. E os precipitados alongados, MgZn_2 , das fases (η') e (η) com dimensões de até 50 nm para T651, 70 nm para T7451 e para a T351 a presença das zonas GP foi apenas detectada. Os mesmos tipos de precipitados também foram detectados nos contornos de grão de todas as ligas, sendo os menores para a T351 e os maiores para a T7451 bem como uma maior zona livre de precipitados (PUIGGALI et al., 1998).

Na evolução microestrutural da liga 7012, Al-Zn-Mg-Cu, comercialmente conhecida como Zercal 4, após resfriamento e durante o envelhecimento natural, foram evidenciadas partículas esféricas de aproximadamente 1 nm e foram identificadas como agrupamentos de soluto pré-precipitados ou zonas GP. Não há nenhuma evidência da formação de precipitados (η'') nas amostras pré-envelhecidas (FERRAGUT; SOMOZA; TOLLEY, 1999).

Nos estágios iniciais de envelhecimento artificial a 150 °C os agrupamentos de soluto e / ou zonas GP dissolvem parcialmente e os precipitados (η'') são simultaneamente formados. A dissolução parcial de zonas GP/agrupamentos de soluto foi acompanhada com uma perda significativa de vacâncias, portanto, estes defeitos de pontos deveriam ter um papel importante na cinética de precipitação (η''). O aumento na microdureza Vickers foi relacionado ao crescimento de precipitados (η'') (FERRAGUT; SOMOZA; TOLLEY, 1999).

A sensibilidade ao resfriamento está relacionada aos vários tipos de heterogeneidades presentes nas ligas de Al-Zn-Mg-(Zr). As interfaces entre fases constituintes, dispersóides, contornos de grão e de subgrão, atuam como sítios de nucleação para precipitação heterogênea grosseira durante o resfriamento e, portanto, reduzem a capacidade para o envelhecimento (DESCHAMPS; BRECHET, 1998).

Entre os vários tipos de heterogeneidades, é reconhecido que os dispersóides não dissolvidos desempenham um papel importante na promoção da precipitação heterogênea. Sua alta densidade e seu tamanho pequeno podem induzir a precipitação extensiva e dali em diante a depleção da solução sólida. As interfaces de dispersóides, Al_3Zr , são locais para nucleação de precipitados (η) de equilíbrio e grosseiros durante

o resfriamento, estão sendo amplamente utilizados em placas espessas por possibilitarem menores sensibilidades ao resfriamento enquanto mantém um tamanho refinado de grão. Os dispersóides contendo cromo, sendo locais extremamente eficientes para a nucleação, estão presentes em placas finas. As velocidades de resfriamento e de aquecimento influenciam as respostas de envelhecimento das ligas Al-Zn-Mg-(Zr).

O resfriamento lento, após solubilização, resulta numa cinética de precipitação menor à temperatura ambiente durante o envelhecimento natural. A principal diferença entre as amostras resfriadas em água e ao ar pode estar na mudança do coeficiente aparente de difusão para a precipitação das zonas GP devido à perda na supersaturação da vacância durante o resfriamento, que é mais importante durante o resfriamento ao ar.

A velocidade de aquecimento das ligas durante um tratamento de envelhecimento a 160 °C, também foi investigada. Na velocidade de aquecimento de 0,5 °C/min, observou-se que o aquecimento lento permite o crescimento das zonas GP resistindo assim a sua reversão até a temperatura onde (η') precipita e não houve diferenças significativas nos picos de precipitação em relação às velocidades de resfriamento adotadas no tratamento de solubilização.

Por outro lado, o aumento na velocidade de aquecimento, 5 °C/min, permitiu a reversão da zona GP nos estágios iniciais de tratamento, entre 50 a 130 °C. Esta reversão resultou em um pico de precipitação (η') menor que aquele obtido em baixas velocidades de aquecimento: a falta de um número suficiente de sítios de nucleação dificulta a precipitação (η'). Esta situação foi mais dramática para o material resfriado ao ar, a maior parte da precipitação ocorreu diretamente para a fase (η) de equilíbrio.

Portanto, no caso de um aquecimento rápido, uma mudança na velocidade de resfriamento induz uma mudança significativa na precipitação de escala fina. Isto pode estar relacionado à menor cinética de envelhecimento natural; no caso de uma menor estrutura de zona GP desenvolvida, uma quantidade similar de reversão resulta em um menor número ou tamanho de zonas GP disponíveis para a nucleação, e então uma nucleação difícil de (η').



3. A distribuição dos precipitados finos desenvolvidos durante o envelhecimento após o resfriamento em água, foi homogênea a partir de uma zona livre de precipitados de aproximadamente 70 nm ao longo dos contornos de grão, e os dispersóides não tiveram influências sobre os precipitados. A distribuição dos precipitados de escala fina durante o envelhecimento após o resfriamento ao ar foi heterogênea.



3. ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO

3.1 CORROSÃO LOCALIZADA

Os processos corrosivos são dependentes do material metálico, do meio corrosivo, das condições operacionais e o estudo combinado dessas variáveis permite apontar o material mais adequado para ser utilizado em determinadas situações.

A influência química do meio depende de sua composição e da presença de impurezas, tais como íons de metais pesados, halogêneos, etc., enquanto que as influências físicas são dependentes da temperatura, do grau de movimento e agitação, pressão e até mesmo da presença de corrente elétrica de fuga, ac (corrente alternada) ou dc (corrente contínua). As características da liga que afetam a corrosão são composição química e processo de fabricação. Estes determinam a microestrutura, definem se a corrosão localizada pode ocorrer e o processo de ataque. O projeto de uma estrutura pode também ter uma influência importante no seu comportamento sobre a corrosão. O projeto de junção e a presença de outros metais são fatores importantes (HATCH, 1984).

Com base na literatura há uma diferença entre corrosão generalizada e corrosão localizada. A primeira ocorre em toda a superfície do metal quando exposto a um determinado meio e a segunda, em pequenas áreas ou áreas estreitas do metal que sofrem corrosão. Em alguns casos a corrosão localizada, dependendo da extensão do ataque, pode vir a tornar-se também generalizada. Cabe ressaltar que na presença de células oclusas durante um processo corrosivo a corrosão será sempre do tipo localizada, pois, o catodo e o anodo estando fisicamente separados, o comportamento do metal em contato com o católito será completamente diferente do comportamento do metal em contato com o anólito. Uma característica marcante das soluções em células oclusas é a variação de pH durante o processo de corrosão, principalmente em meios neutros ou quase neutros, podendo ocorrer tanto no anólito quanto no católito (PANOSSIAN, 1993, v.1).



Na literatura pode ser encontrado o termo célula oclusa, que é uma célula na qual o ânodo e o cátodo são separados um do outro. O ânodo corresponde à solução próxima das regiões anódicas e o cátodo à solução adjacente ao catodo. Estas células podem formar-se pela configuração geométrica do sistema ou pela reação de corrosão, que resulta em um pite ou numa trinca num sistema em geral geometricamente simples (RAMANATHAN, 1988).

O conhecimento do potencial de pite pode ser utilizado para a verificação da ocorrência ou não da corrosão por pite de um metal no meio considerado. O potencial de pite pode ser determinado experimentalmente através de curvas de polarização que são obtidas pelos métodos galvanostáticos, potenciostáticos ou potenciodinâmicos. Metais que se passivam apresentam uma corrente anódica baixa e aproximadamente constante para uma determinada faixa de potenciais. Durante a utilização do metal num determinado meio a diferença de potencial na interface metal/meio pode estar acima do potencial de pite ou abaixo deste. Estando abaixo, o material não sofrerá corrosão por pite e estando acima, o material se corroerá. Entretanto, o tempo necessário a sua ocorrência não poderá ser previsto. O valor exato do potencial de pite é tarefa difícil uma vez que depende dos métodos utilizados e das condições em que estes são utilizados.

Aliado ao fato de que a ocorrência por pite é considerada um fenômeno probabilístico, de modo que mesmo mantidas constantes as condições experimentais, os valores obtidos apresentam alta dispersão, o potencial de pite não pode ser considerado um parâmetro exato. Pode-se, ainda, verificar a susceptibilidade à corrosão por pite verificando a concentração mínima dos agentes agressivos necessária a sua ocorrência. Quanto menor a concentração mínima mais susceptível à corrosão por pite é o material. Também é prática muito comum a exposição de materiais em meios extremamente agressivos e depois a contagem de números de pites formados sobre a superfície (PANOSSIAN, 1993, v.1).

A corrosão localizada é um mecanismo eletroquímico e ocorre devido a uma diferença de potencial na célula local formada pelas diferenças superficiais devido à presença de microconstituintes que podem ser anódicos, catódicos ou neutros em relação à matriz. Ou ainda, a diferença pode estar sobre a superfície por causa de

diferenças locais no meio, como ocorre em uma célula de aeração diferencial. A severidade de corrosão de célula local tende a aumentar com a condutividade do meio.

O processo de corrosão para materiais metálicos, normalmente é eletroquímico. Envolve uma reação química em que há transferência de elétrons de uma espécie química para a outra. Esse processo eletroquímico pode ser decomposto em três etapas principais: (i) processo anódico: passagem dos íons para a solução; (ii) deslocamento dos elétrons e íons: observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução e, (iii) processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica pelos íons ou moléculas existentes na solução (CALLISTER, 2000; GENTIL, 1996).

Os átomos do metal perdem ou cedem elétrons através de uma reação de oxidação. Um metal M, qualquer, pode experimentar a oxidação de acordo com a reação (4):

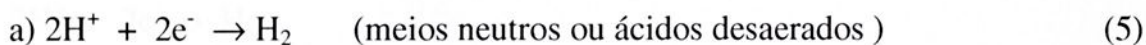


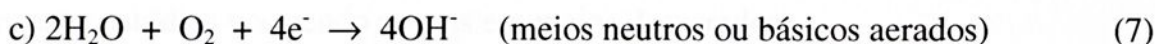
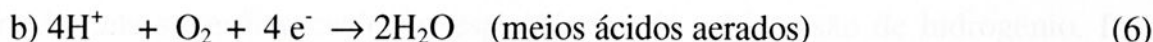
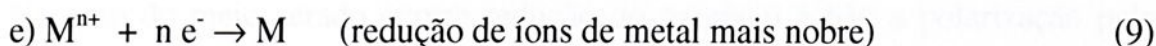
em que M torna-se um íon carregado positivamente e no processo perde seus n elétrons de valência. O local onde acontece a oxidação é chamado de anodo; a oxidação é geralmente conhecida como uma reação anódica.

Os elétrons gerados pelos átomos do metal oxidado devem ser transferidos para outras espécies químicas, resultando uma reação de redução. Este local é conhecido como catodo.

Nas áreas catódicas, as reações de redução são realizadas com espécies do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos em sua forma mais oxidada presentes no eletrólito. Sendo as principais reações:

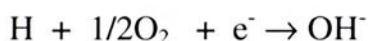
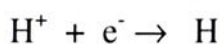
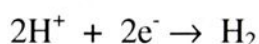
redução de H^+ em meio ácido:



redução de oxigênio:**redução de cátions da solução:**

Sendo as duas últimas reações menos freqüentes.

Quanto à reação de redução do íon hidrogênio, H^+ , na área catódica deve-se considerar, ainda, a reação de dissociação da água, embora esta seja extremamente pequena:

i) reações catódicas em meio neutro aerado:**ii) reações catódicas em meio neutro desaerado:**

De acordo com as reações catódicas acima, as regiões catódicas tornam-se básicas em função do consumo de H^+ . Em meios desaerados há liberação de H_2 , que é absorvido pela superfície catódica responsável pela sobretensão de hidrogênio. Este fenômeno provoca o retardamento do processo corrosivo e é conhecido como polarização catódica ocorrendo apenas em meios desaerados.

O oxigênio pode comportar-se como um acelerador do processo eletroquímico de corrosão. Observa-se que, em soluções desaeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. Isto ocorre devido ao fato do hidrogênio ficar adsorvido nas superfícies do catodo, polarizando a célula formada com conseqüente redução do processo corrosivo.

No caso do meio aerado ocorre redução do oxigênio e não a polarização pelo hidrogênio, assim o processo corrosivo é acelerado. Entretanto, em alguns casos o oxigênio pode agir até certo ponto como agente passivador, pois é capaz de reagir diretamente com a superfície do metal formando camada de óxido protetora que retardará o contato do material com o meio corrosivo, ou pode formar uma película de oxigênio adsorvida sobre o material metálico, tornando o metal passivo (GENTIL, 1996).

3.2 CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO

3.2.1 Corrosão por pite

Segundo Gentil (1996) a corrosão puntiforme ou por pite se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. A norma ASTM/G 46-76 apresenta diferentes formas de pites, sendo que algumas assemelham bastante às classificações usuais no Brasil para corrosão por placas e alveolar. Neste processo corrosivo algumas características importantes que devem ser consideradas são (i) o número de pites por unidade de área; (ii) o diâmetro e (iii) a profundidade.

A corrosão por pite é um processo complexo que ocorre na superfície do metal passivado compreendendo uma seqüência de quatro estágios: 1) processos conduzindo à ruptura da passividade; 2) estágios iniciais de crescimento de pite; 3) estágios finais de crescimento de pite e; 4) fenômeno de repassivação. Os detalhes dos mecanismos também dependem do metal ou da composição bem como do eletrólito e de outras condições ambientais. As inclusões não-metálicas ou metálicas freqüentemente desempenham um papel decisivo no início de uma corrosão por pite. Em muitos casos a presença de ânions agressivos é necessária à ruptura da passividade e crescimento estável do pite (MARCUS; OUDAR, 1995).

Os intermetálicos em ligas de alumínio são desenvolvidos intencionalmente para obter as propriedades mecânicas desejadas ou estão presentes nas ligas como impurezas naturais. Diferentes partículas de segunda-fase podem estar presentes em ligas de alumínio como por exemplos Al_6Fe e Al_3Fe em ligas 1XXX, $AlMg$ e $AlMnMg$ em ligas 3XXX. Alguns intermetálicos podem diminuir significativamente a resistência à corrosão localizada como aqueles constituídos pelos elementos Cu e Fe encontrados em ligas 2XXX e 1XXX, respectivamente (SMIALOWSKA, 1999).

Nas ligas da série 7XXX os intermetálicos $MgZn_2$ e Al_2Cu são constituintes anódicos e catódicos, respectivamente, em relação à matriz (WEI, R.P; LIAO, C.H.; GAO, M., 1998).

Há ainda outros que são constituídos por partículas que parecem não afetar a resistência à corrosão. O comportamento dos intermetálicos depende principalmente da diferença de potencial entre a partícula e a matriz na solução. As fases que são eletroquimicamente mais nobres que a matriz atuam como catodos enquanto a matriz sofre dissolução anódica. A partícula de Al_2Cu é catódica em relação ao alumínio (SMIALOWSKA, 1999).

3.2.2. Corrosão intergranular

É uma forma de corrosão localizada que ocorre devido à formação de microcélulas de corrosão nas vizinhanças de contornos de grão. As microcélulas se originam através da difusão de impurezas ou de elementos de liga para os contornos de grão, região energeticamente mais favorável, formando precipitados de segunda fase, ou segregações e/ou zonas finas empobrecidas ou enriquecidas em um elemento (PANOSSIAN, 1993, v.1).

Estes constituintes tem um potencial de corrosão diferente da solução sólida. Em algumas ligas tais com Al-Mg e Al-Zn-Mg-Cu os precipitados de Mg_2Al_3 , MgZn_2 e $\text{Al}_x\text{-Zn}_x\text{-Mg}$, são mais anódicos que a solução sólida adjacente, ou seja, são fases que se corroem. Em outras ligas, tais como Al-Cu os precipitados de AlCu_2 e $\text{Al}_x\text{Cu}_x\text{Mg}$, são catódicos em relação à solução sólida. Em qualquer caso, ocorre o ataque seletivo da região de contorno de grão.

O grau de susceptibilidade intergranular é controlado pelo processo de fabricação que pode afetar a quantidade, tamanho, e distribuição de precipitados de intermetálicos de segunda fase. A melhoria da resistência à corrosão intergranular é obtida usando tratamentos térmicos, como exemplo o superenvelhecimento, que causem a precipitação em toda parte da estrutura do grão ou restringindo a quantidade de elemento de liga que causa este problema. As ligas que não formam microconstituintes de segunda fase nos contornos de grão, ou aquelas em que os constituintes têm potencial de corrosão similar ao da matriz, não são susceptíveis à corrosão intergranular, como exemplos, as ligas do tipo 1100, 3003 e 3004 (HATCH, 1984).



3.2.3. Corrosão por esfoliação

A corrosão por esfoliação é um tipo específico de ataque seletivo que atua paralelamente às superfícies externas das ligas de alumínio com conseqüente desprendimento de camadas do metal. Ocorre em componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas.

Iniciando-se o processo corrosivo na superfície das ligas o ataque poderá atingir as inclusões ou segregações alongadas e a corrosão se processará através de planos paralelos à superfície metálica e, mais freqüentemente, em frestas. O produto de corrosão sendo volumoso ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem ação corrosiva e conseqüentemente desintegra o material em forma de placas paralelas à superfície. (GENTIL, 1996).

Em ligas de Al-Cu-Mg (2XXX) e Al-Zn-Mg-Cu (7XXX) tratadas termicamente, a corrosão por esfoliação tem se restringido às seções relativamente finas de produtos altamente trabalhados (laminados) e com uma estrutura alongada de grão. Em ligas 7XXX a resistência à corrosão por esfoliação pode ser controlada por tratamentos térmicos de recristalização ou superenvelhecimento. Em ligas Al-Cu-Mg (2XXX), mudando o envelhecimento artificial para a condição T6 ou T8 produz melhor resistência à corrosão por esfoliação (HATCH, 1984).

3.2.4 Corrosão sob tensão (CST)

A corrosão sob tensão é uma fissuração provocada pela corrosão associada a tensões residuais ou a tensões externas constantes. Por ser localizada, a perda de massa do material corroído é em geral, muito pequena. Entretanto, esse tipo de corrosão traz conseqüências práticas importantes, tendo em vista o grande número de materiais metálicos utilizados e por ser um fenômeno difícil de prever (GEMELLI, 2000).



As tensões de origem interna surgem por meio das operações de conformação mecânica (laminação, trefilação, extrusão, embutimento, etc.), dos tratamentos de superfície, dos gradientes térmicos, etc. As tensões externas são mais facilmente definidas, e resultam das condições de utilização do material (GEMELLI, 2000).

As ligas de alumínio endurecidas por precipitação são sensíveis à corrosão sob tensão em soluções que contenham íons de halogenetos. A sensibilidade varia com o tipo de íon agressivo, com a composição da liga e com o tratamento térmico. A corrosão sob tensão dessas ligas manifesta-se, geralmente, por uma fissuração intergranular. A precipitação de compostos intermetálicos do tipo Al_2Cu (liga Al-Cu) ou Mg_5Al_8 , Mg_2Al_3 (liga Al-Mg) seria responsável pelo fenômeno (GEMELLI, 2000).

As ligas de alta resistência, tais como 7049, 7050, 7178 e 7075 são susceptíveis à CST na condição subenvelhecida e no tratamento T6 de máxima dureza. Por isso, estas ligas têm geralmente aplicação limitada no tratamento T6. Os tratamentos de superenvelhecimento são utilizados com algum sacrifício da propriedade mecânica, para melhorar a resistência à CST (HATCH, 1984).

Entre essas ligas, a resistência a CST varia com o conteúdo de cobre e a proporção de Zn: Mg, e também com o conteúdo de Zr, Cr e Mn. Os melhoramentos em CST para produtos de seções grossas, com ligas 7049 e 7050 têm sido realizados através do aumento da proporção Zn: Mg e de adições de Zr, reduzindo a susceptibilidade à CST causada pelo resfriamento lento. Entretanto, o aumento da proporção de Zn:Mg acima de um fator 3 pode ser prejudicial à resistência a corrosão sob tensão.

Para ligas da série 7XXX, de média resistência, uma proporção de Zn: Mg de aproximadamente 2,7 fornece máxima resistência à CST. Ligas 7016 e 7029, com um conteúdo de cobre entre 0,5 a 1%, têm boa conformabilidade e propriedades finais na forma extrudada para aplicações automotivas.

3.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS 7XXX

Os estudos atuais sobre o comportamento eletroquímico das ligas 7XXX são realizados utilizando-se técnicas eletroquímicas tais como curvas de polarização potenciodinâmica, curvas de potencial versus tempo, experimentos de Tafel, técnicas de impedância eletroquímica, juntamente com exames metalográficos via microscopias óptica e eletrônica de varredura. Assim, os parâmetros eletroquímicos são definidos bem como a susceptibilidade dos materiais à corrosão localizada em meios específicos. Os principais parâmetros são: diferença de potencial através da dupla camada elétrica, taxa de corrosão por unidade de área em termos de densidade de corrente e a capacitância que provê informação sobre a natureza da superfície, especialmente a natureza protetora das películas anódicas.

A influência do tratamento térmico na corrosão eletroquímica de liga de Al-5%Zn-1,7%Mg-0,2%Cu em meio de NaCl 0,1M foi investigada por Cabot et al. (1992). As ligas com diferentes microestruturas obtidas por tratamentos térmicos apropriados apresentaram potenciais de pite mais negativos que o alumínio de alta pureza, 99,999%, indicando um aumento na susceptibilidade das mesmas à corrosão localizada em NaCl.

Nas ligas recozidas e laminadas, os potenciais de pites e de repassivação foram mais negativos que nas ligas envelhecidas com têmperas (resfriamento rápido durante o tratamento térmico de solubilização) diretas ou interrompidas. Nas primeiras, a nucleação e propagação do pite aconteceram nas zonas onde $MgZn_2$ estava acumulado, enquanto que nas outras um comportamento duplo de pite foi observado: o primeiro nas regiões enriquecidas de Mg e Zn e o segundo na matriz. A liga envelhecida com têmpera direta mostrou-se mais susceptível à corrosão sob tensão que a envelhecida com têmpera interrompida. As ligas recozidas e laminadas são mais susceptíveis ao ataque intergranular por causa da maior quantidade de precipitados $MgZn_2$ nos contornos de grão.

O tamanho médio do grão foi semelhante em todas as ligas, mas com diferenças na distribuição e na composição dos precipitados. Em amostras fraturadas de ligas corroídas a liga envelhecida com têmpera direta exibiu grãos não deformados juntos

com outros deformados plasticamente, enquanto que a liga envelhecida com têmpera interrompida, somente grãos deformados plasticamente foram encontrados. Este fato foi explicado pelo “modelo de deslocamento de vacâncias”, porque quando o processo de resfriamento é interrompido (têmpera interrompida) à temperatura onde grande parte da vacância não está combinada com átomos de soluto, muitas de tais vacâncias podem ser absorvidas pelos contornos de grão sem arrastar átomos de soluto. Daí a quantidade de átomos arrastados pela liga envelhecida com têmpera interrompida ser menor que a envelhecida com têmpera direta, portanto, menor quantidade de precipitados de $MgZn_2$ e Mg livre nos contornos são encontrados (CABOT et al., 1992).

Cabot et al. (1994) correlacionaram a polarização eletroquímica com as diferentes microestruturas das ligas estruturais de Al-5%Zn-1,7%Mg-0,23Cu. As microestruturas foram obtidas por meio de composições totais diferentes, com adições combinadas de Cr e Nb, e de tratamentos térmicos diferenciais.

As ligas foram denominadas de H (Zn-Mg-Cu); J (Zn-Mg-Cu-Nb); L (Zn-Mg-Cu-Cr) e O (Zn-Mg-Cu-Cr-Nb). Os tratamentos térmicos aplicados foram: ST (laminadas); A (recozidas); F (solubilizadas); B (envelhecidas com têmpera direta); e C (envelhecidas com têmpera interrompida).

Os potenciais obtidos usando NaCl 0,1M, da curva de potencial em função do tempo, corresponderam aos potenciais atribuídos a composições diferentes das soluções sólidas da matriz quando mudando o tratamento térmico e adicionando pequenas quantidades de Cr e Nb. A adição de cromo às ligas produziu uma redução significativa no tamanho dos grãos.

Para um dado tratamento térmico os potenciais aumentaram na seguinte ordem $H < J < L < O < Al$ e para uma dada composição total na seguinte ordem $F < A \sim ST < B < C$. O Cr produziu um deslocamento na direção positiva e este efeito pode ser atribuído a habilidade do Cr em nuclear os precipitados de $MgZn_2$, então diminuindo os conteúdos de Mg e Zn na solução sólida da matriz com respeito à liga que não contém Cr.

Todos os potenciais obtidos para as ligas: potenciais de pite, quase-estacionários e de repassivação, foram mais anódicos que para o alumínio de alta pureza. Os

elementos Zn e Mg deslocam o valor do potencial de corrosão (E_{cor}) em direção negativa, enquanto Cu produz um deslocamento na direção positiva.

Na presença de oxigênio dissolvido, os íons cloretos foram capazes de dissolver os precipitados de $MgZn_2$ e produzir corrosão por pite das ligas. As cavidades produzidas após dissolução de tais precipitados no caso das amostras A e ST atuaram como centros de nucleação para pites porque seu tamanho favorece a formação de meios locais agressivos.

Garrido et al. (1996) realizaram um estudo voltamétrico da corrosão localizada para as ligas H (Zn-Mg-Cu); J (Zn-Mg-Cu-Nb); L (Zn-Mg-Cu-Cr) e O (Zn-Mg-Cu-Cr-Nb) a diferentes velocidades de varreduras em soluções de NaCl, com concentração variando na faixa de 0,1 a 1 mol/dm³. Um potencial de ruptura foi encontrado para todas as amostras F, A e ST, apesar de existirem duas fases nas ligas recozidas (A) e laminadas (ST): a solução sólida da matriz e os precipitados de $MgZn_2$ com largura na faixa de 0,2 a 0,4 μm .

Um potencial máximo anódico e um potencial de ruptura foram obtidos para todas ligas envelhecidas, que consistiram de uma matriz de solução sólida e precipitados pequenos de $MgZn_2$ com largura em torno de 0,2 μm . O potencial de ruptura após o máximo anódico foi relacionado à propagação de pites em pites nucleados e aleatórios.

Os potenciais de repassivação mostram caracterizar bem a resistência à corrosão por pite destas ligas que aumentaram pela adição de Cr e Nb. Os potenciais de repassivação aumentaram na seguinte ordem $H < J < L < O$ para um dado tratamento e nesta ordem $F < A \sim ST < B \sim C$ para uma dada composição.

Os voltamogramas obtidos para as ligas A, ST e F apresentaram forma similar ao do Al de alta pureza. Foi observada uma histerese para as ligas A e ST devido às cavidades, formadas durante a evolução dos pites, permitirem o desenvolvimento de locais agressivos. Mas, nenhuma histerese foi observada no caso das amostras B e C, pois, apresentaram precipitados muito finos em relação às demais ligas. Neste caso, os pites foram desenvolvidos aleatoriamente e não nos contornos de grão. Assim, a nucleação e propagação puderam ser relacionadas ao tamanho do precipitado de

MgZn₂, que atuaram como centros de nucleação somente nos casos das ligas A e ST (GARRIDO et al., 1996).

Recentemente as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica têm sido introduzidas para caracterizar corrosão por pite e têm mostrado ser muito úteis em sistema de corrosão tal como alumínio de alta pureza, ferro e Al 6061.

Estas técnicas foram propostas por Cabot et al. (1995) para estudar o efeito da microestrutura na passivação eletroquímica e na corrosão da liga Al-5%Zn-1,7%-Mg-0,25%Cu-0,05%Nb.

A variação da microestrutura para esta liga foi conseguida por diferentes tratamentos térmicos: F (solubilização); A (recozimento); ST (laminação) e B (envelhecimento com têmpera direta), e C (envelhecimento com têmpera interrompida).

Tanto os potenciais de corrosão obtidos em NaCl 0,1 mol/dm³ + O₂ 1atm como os potenciais de repassivação obtidos em NaCl 0,1mol/dm³ aumentaram nesta seguinte ordem: F<A~ST<B~C e foram correlacionados às diferentes composições da matriz conseguidas pelos diferentes tratamentos térmicos.

O espectro de impedância, para essas ligas, representado na forma de Nyquist foi semicircular, para todas as amostras analisadas dentro da região de potencial passivo. Semicírculos indutivos foram observados na região de potencial de pite e foram relacionados à relaxação das espécies adsorvidas e interpretados com base no diferente tamanho de precipitados de MgZn₂. A formação de filmes estacionários com diferentes características heterogêneas permitiu estabelecer circuitos equivalentes para simular os dados experimentais.

Outros trabalhos envolvendo o comportamento passivo das ligas Al-Zn-Mg do tipo (Al-4,7%Zn-1,37%Mg-0,23%Mn-0,14%Cr-0,1%Fe) em NaCl 0,01M contendo várias concentrações de nitrato, molibdato, sulfato, cádmio (Cd²⁺) e cério (Ce³⁺), foram realizados usando medições de impedância e polarização eletroquímica. Os potenciais em circuito aberto e de pites deslocaram na direção positiva com o aumento da concentração de íons cádmio, molibdato e nitrato na solução de NaCl 0,01M. Uma ampla região passiva foi observada na presença de íons cério (Ce³⁺) e molibdato,

enquanto que na presença de íons cádmio (Cd^{2+}) uma corrente de corrosão mais alta foi notada e atribuída à formação de pares galvânicos resultando na dissolução da liga.

Os espectros de impedância foram interpretados em termos de mudanças nas características do filme óxido já existente na superfície da liga. Os baixos valores de capacitância medidos na presença de íons sulfatos puderam ser relacionados com as mudanças morfológicas ocorridas no filme. O efeito dos íons na resistência do filme óxido existente da liga de alumínio foi aumentado na seguinte relação cádmio<sulfato<molibdato<nitrato<cério (SRINIVASAN; MITAL, 1994).

Nakazato et al. (2001, p.301-313) estudaram as ligas de alumínio 2024 e 7050 em meio contendo cloreto e mostraram que estas estão propensas à corrosão por pite e por esfoliação sendo o último processo inibido pelo recozimento. O recozimento também reduz o crescimento do pite em ambas ligas, embora isto não represente um aumento na resistência à corrosão.

Em solução de NaCl 5 % a diferentes valores de pH as ligas 7010, 7050 e 7475, apesar de possuírem composições químicas e tratamentos termomecânicos finais diferentes, apresentaram comportamentos eletroquímicos semelhantes a cada pH. Na faixa de pH entre 6,0 a 8,5, a corrosão por pite é o principal mecanismo. Entretanto, em soluções ácidas de pH 3,0 e aeradas, meio comparativamente mais agressivo, a corrosão inicia por pite e intensifica tornando-se generalizada (BALDUCCI et al., 2001, p.25-29).

Balducci et al. (2001, v.1) por meio de um estudo comparativo da influência do pH na corrosão das ligas Al(2024), Al(7010) e Al(7050) em solução de NaCl 5% definiram dois comportamentos eletroquímicos para as ligas: dissolução ativa para pH 3,0 e passivação para pH entre 6,0 a 8,5 principalmente em meios desaerados. A resistência à corrosão das ligas aumenta na seguinte ordem 7050<7010<2024, em cada meio estudado.

A natureza química do eletrólito é um fator determinante na corrosão localizada por pite. Não só a presença de ânions agressivos como de outras espécies podem acelerar ou até mesmo inibir a corrosão nos metais e ligas. Neste contexto, o efeito do nitrato e nitrito sobre a corrosão da liga Al(7050) em solução contendo cloreto foi estudado em solução de NaCl 5% (pH 6,0), aerada naturalmente. A adição destes

ânions não afeta significativamente a resposta eletroquímica no intervalo de potencial aplicado.

No entanto, em soluções desaeradas a presença destes ânions diminui a velocidade de dissolução anódica da liga de alumínio por incorporação dos mesmos no filme de óxido ou hidróxido através de diferentes mecanismos, adsorção física e/ou reação química, sendo o efeito mais acentuado na presença de nitrito. O efeito destes íons foi também estudado numa ampla faixa de pH em ambos meios. Em meio desaerado o íon nitrito mostrou ser efetivo como inibidor na faixa de pH de 6 a 9 e o nitrato para soluções ligeiramente ácida (DUTRA et al., 2001, v.1).

Os mecanismos de corrosão da liga 7050 também foram estudados em solução de NaCl 5 %, pH 7, na presença de nitrato 0,1M e nitrito 0,1M. Em meios aerados ou desaerados o nitrato não apresenta efeito inibidor, provavelmente por ser reduzido no cátodo e, o nitrito aumenta a resistência à corrosão localizada apenas em meio desaerado (DUTRA et al., 2002, p.139-146).

TABELA 1 - Composição química das ligas de alumínio em estudo.

Liga	Zn %	Mg %	Cu %	Zr %	Fe %	Mn %	Cr %	Si %
Máximo 7010	5,70	2,10	1,50	0,10	-	-	-	-
Máximo 7010	6,70	2,30	2,00	0,10	0,15	0,10	0,05	0,12
Máximo 7050	5,70	1,90	1,00	0,06	-	-	-	-
Máximo 7050	6,70	2,60	1,80	0,15	0,15	0,10	0,04	0,12
Máximo 7475	5,20	1,90	1,20	-	-	-	-	0,18
Máximo 7475	6,20	2,90	1,90	0,05	0,01	0,06	0,23	0,18
DETERMINADA POR ESPECTROSCÓPIA DE ADSORÇÃO ATÔMICA (AAS) CHAMA FAÇA								
7010	6,04	2,16	1,20	-	-	-	-	-
7050	6,26	2,50	2,14	-	-	-	-	-
7475	5,90	3,10	1,90	-	-	-	-	-

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA E TRATAMENTOS TÉRMICOS

As ligas de alumínio 7475-T761, 7050-T74 e 7010-T74, foram fornecidas pela EMBRAER na forma de placas com espessuras de 0,4 cm, 2,54 cm e 2,54 cm, respectivamente. Neste trabalho as placas quando mantidas nos tratamentos originais serão designadas simplesmente por 7475-T7, 7050-T7 e 7010-T7. O tratamento térmico do tipo T7, que envolve as etapas de solubilização e superenvelhecimento, é normalmente realizado para obter resistência à corrosão sob tensão. As composições químicas foram determinadas através de análise quantitativa por absorção atômica com um espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 300, da Universidade Federal de São Carlos, e os resultados encontrados para os principais elementos estão de acordo com as especificações das normas americanas, conforme mostra a Tabela 3.

TABELA 3 - Composição química das ligas de alumínio em estudo.

SEGUNDO AS NORMAS SAE-AMS, ADOTADAS PELA EMBRAER								
Liga	Zn %	Mg %	Cu %	Zr %	Fe %	Mn %	Cr %	Si %
7010	Mínimo	5,70	2,10	1,50	0,10	-	-	-
	Máximo	6,70	2,50	2,00	0,16	0,15	0,10	0,12
7050	Mínimo	5,70	1,90	2,00	0,08	-	-	-
	Máximo	6,70	2,60	2,60	0,15	0,15	0,10	0,12
7475	Mínimo	5,20	1,90	1,20	-	-	0,18	-
	Máximo	6,20	2,60	1,90	0,05	0,01	0,06	0,10
DETERMINADA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)								
7010	6,04	2,16	1,70					
7050	6,26	2,00	2,14					
7475	6,00	2,10	1,40					

Os corpos-de-prova com dimensões de (1,5 x 1,5 x 0,4) cm foram obtidos através de corte em uma máquina de serra de fita com fita apropriada para alumínio e uniformizados por usinagem. Um terço destes corpos-de-prova foi submetido a tratamento térmico de recozimento pleno, o outro de envelhecimento, sendo o último mantido no tratamento original, ou seja, na condição de tratamento T7. Para este propósito utilizou-se um forno mufla EDG-7000-3P-N. O procedimento para o tratamento térmico foi realizado segundo boletim técnico da EMBRAER.

Para conseguir o recozimento pleno, vide Figura 3, as amostras foram aquecidas à velocidade de 10 °C / min até atingir as seguintes temperaturas: 453 °C, 415 °C e 493 °C, para as ligas 7010-T7, 7050-T7 e 7475-T7, respectivamente, conservadas por um período de 60 minutos. Depois resfriadas ao ar e em seguida, reauecidas até atingir as temperaturas de 230 °C (7010-T7 e 7050-T7) e 250 °C (7475-T7), mantidas nestas condições durante 6 horas e, novamente, resfriadas ao ar. O objetivo foi obter o máximo de amolecimento das ligas. Estas ligas serão designadas por R.

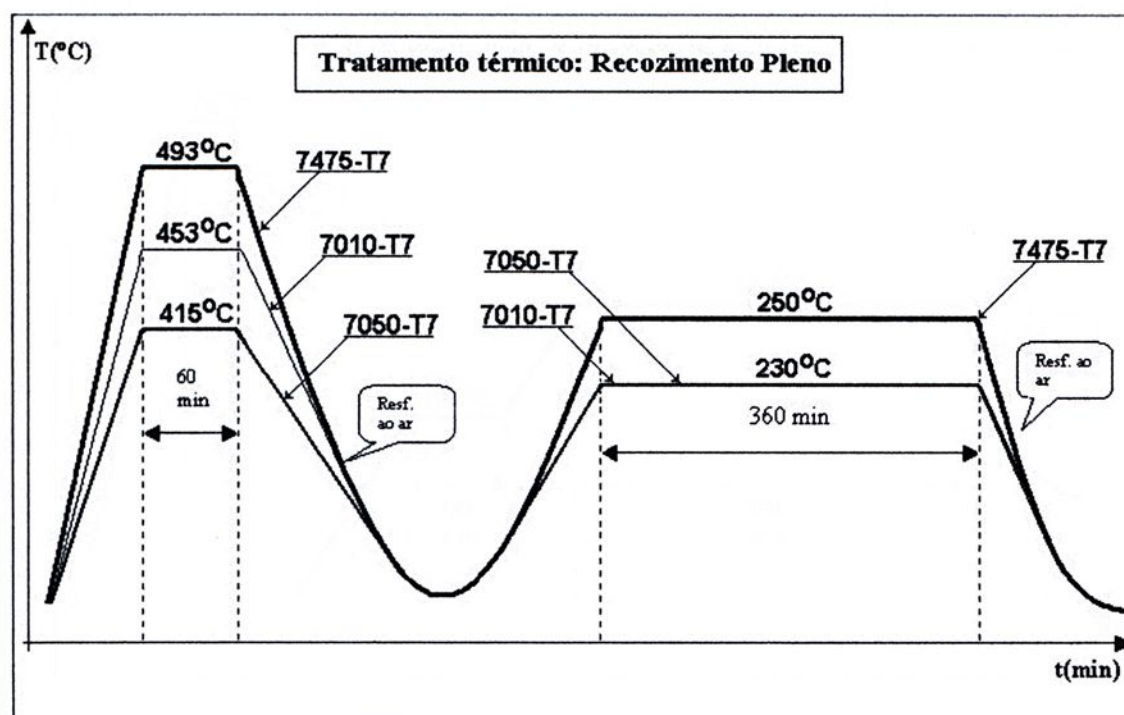


Figura 3 – Esquema do tratamento térmico de recozimento pleno aplicado às ligas de alumínio.

Um segundo grupo de amostras foi submetido a tratamento térmico de envelhecimento como mostra a Figura 4, onde inicialmente, os espécimes foram submetidos a processo de solubilização. Estas foram mantidas durante 30 minutos à temperatura de $476 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponde à temperatura de solubilização da liga 7050, de forma a criar uma solução sólida homogênea, em seguida, foram resfriadas bruscamente em banho de gelo, obtendo uma solução sólida supersaturada. Essa temperatura de solubilização foi escolhida para padronizar o tratamento aplicado. A partir daí, as amostras passaram pelo processo de envelhecimento artificial, com o objetivo de elevar a dureza do material devido à segregação de precipitados submicroscópicos que acontece no interior e nos contornos de grãos. Para tal, foram aquecidas até alcançar a temperatura de $121 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mantidas durante três horas, em seguida, até a temperatura de $163 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 15 h, posteriormente, resfriadas ao ar. A solubilização seguida de envelhecimento melhora a resistência à corrosão intergranular. Todas as ligas neste tipo de tratamento serão designadas por E.

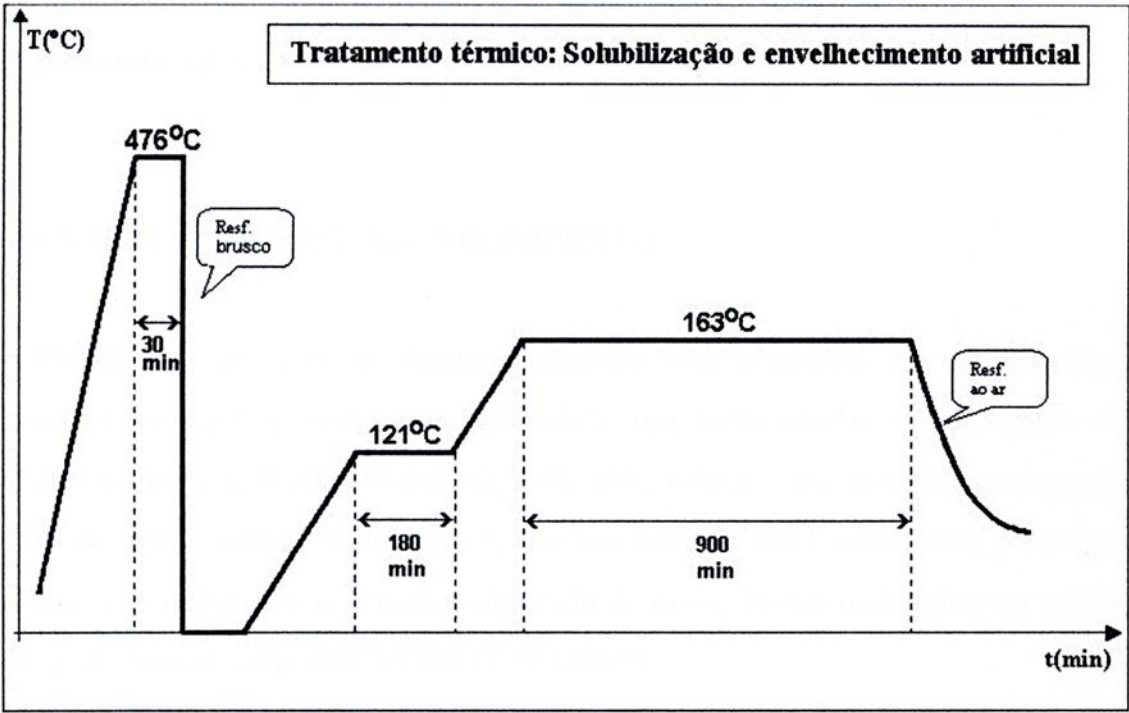


Figura 4 – Esquema do tratamento térmico de solubilização e envelhecimento aplicado às ligas de alumínio.

4.2 ANÁLISE METALOGRÁFICA

As amostras foram inicialmente lixadas mecanicamente, com auxílio de uma lixadeira motriz, com lixas d'água de granulação de 100, 220, 400, 600, 1000 e 1200 mesh, posteriormente, enxaguadas em água destilada, e em seguida desengraxadas por imersão em acetona, durante 5 minutos, em um banho ultra-sônico. Logo após passaram por dois polimentos mecânicos sucessivos, sendo utilizado no primeiro uma emulsão de alumina de 1 μm e no segundo uma pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ μm . Os tecidos usados nos discos giratórios, recomendados pelo fabricante AROTEC, foram de feltro e náilon para os abrasivos de alumina e diamante, respectivamente. Como lubrificantes foram utilizados água destilada para o abrasivo alumina e álcool etílico para o abrasivo diamante. As superfícies com um acabamento tipo espelho, ou seja, sem quaisquer resíduos de polimento e/ou riscos visíveis a um aumento de 400x, foram examinadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, LEO 435 Vpi, ao qual estava acoplado um microanalisador, OXFORD LINK PENTAFET, para análise semiquantitativa dos constituintes de segunda fase.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO POR IMERSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados com o auxílio das normas técnicas "American Society For Testing and Materials" que serão citadas logo a seguir. Como eletrólito utilizou-se NaCl 5% (m/m), (pH 6,0), solução que também se emprega na câmara de névoa salina "Salt Spray", um dos ensaios mais solicitados por empresas automotivas e aeronáuticas. Ensaio de perda de massa foram realizados em condições estáticas de imersão segundo ASTM G 31 (1995).

As amostras foram lixadas em lixa de granulação de 100, 220, 400 e 600 mesh e desengraxadas com acetona em um banho ultra-sônico durante 5 minutos, em seguida, mergulhadas em uma solução alcalina, TURCO 4215-NC-LT, a 60 °C durante 15 minutos, então, enxaguadas com água destilada, secas em um fluxo de ar e finalmente, pesadas em uma balança analítica, SARTORIUS, com uma precisão de 0,1mg.

As áreas das amostras expostas ao meio agressivo foram medidas e os resultados estão indicados na Tabela 5.

As amostras pesadas foram suspensas por um fio de náilon, inerte ao meio agressivo, tendo em sua extremidade não imersa uma etiqueta de identificação. Foram imersas em solução de NaCl 5% (m/m), (pH 6,0), aerada naturalmente e à temperatura de 21 ± 2 °C. O valor do pH da solução de NaCl foi ajustado por meio de uma solução de NaOH 0,01M.

Após cinco meses de imersão as amostras foram retiradas da solução de NaCl 5% (m/m) e enxaguadas com água destilada em abundância. Após a secagem em um fluxo de ar os produtos de corrosão remanescentes sobre a superfície metálica foram examinados através de um microscópio óptico com um aumento de 80x, sendo utilizado o programa Imagem-pro IPEXp32 de captura de imagens.

As amostras foram devidamente escovadas para que os produtos de corrosão pudessem ser removidos e a caracterização mecânica da superfície foi realizada à temperatura ambiente, antes e após a imersão, através de medidas de dureza Rockwell A (ASTM E 18-A, 1997) com um durômetro OTTO WOLPERTWEKE GmbH RH. Este método de determinação da dureza foi mais adequado para superfícies de materiais corroídos. A rugosidade e porosidade interferem na medida de dureza por métodos mais precisos, como o método de dureza Vickers.

Os produtos de corrosão foram totalmente removidos por decapagem das amostras com solução contendo $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ (ASTM B 137, 1989) a 100 °C durante 5 minutos sendo, em seguida, enxaguadas e secas em um fluxo de ar e então, obtidas as massas dos substratos por pesagem em balança analítica de precisão de 0,1 mg. Para obter uma massa constante para as amostras, estas foram decapadas e pesadas por várias vezes. Esta operação foi finalizada quando as três primeiras casas decimais se igualaram.

O pH medido para as soluções de NaCl 5% foi inicialmente 6,0 e no final do período de imersão apresentou um aumento, permanecendo entre 7,6 a 7,8.

Os produtos de corrosão formados sobre as superfícies metálicas foram examinados por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e por um microanalisador de energia dispersiva (EDS). O difratômetro de raios-X SIEMENS D500, com varredura angular entre 4° e 140°, Bragg-Brentano, radiação de $\text{Cu}(K\alpha_1)$ foi

utilizado para identificação destes produtos. Os difractogramas foram interpretados com o auxílio do banco de dados JCPDS-International Center for Diffraction Data (ICDD).

4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As medidas de variação de potencial em circuito aberto com o tempo, curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas usando como eletrólito NaCl 5% (m/m), (pH 6,0) e à temperatura ambiente. Para o ajuste de pH do NaCl utilizou-se solução de HCl 0,01M ou NaOH 0,01M, conforme o caso.

A velocidade de varredura foi de 0,333 mV/s, para as curvas de polarização potenciodinâmica em meios aerados e desaerados.

Os voltamogramas cíclicos foram realizados com velocidade de varredura entre 3,33 mV/s a 33,33 mV/s.

Uma área exposta de 1cm^2 do eletrodo de trabalho, foi usada para obter todas as medidas eletroquímicas.

Utilizou-se uma célula eletroquímica horizontal, com compartimento para três eletrodos e orifícios para entrada e saída de gases. Para cada medida o volume de eletrólito necessário foi de aproximadamente 250 ml.

Para obter as medidas em meio desaerado foi necessário borbulhar nitrogênio de grau analítico (99,999%) no eletrólito durante 90 minutos antes de cada medida e manter constante o fluxo de nitrogênio durante todo experimento.

Como eletrodo de referência foi usado o de $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}$ (0,197V em relação ao ENH) com sua extremidade inferior terminando na forma de capilar de Luggin-Haber. O contra-eletrodo utilizado foi uma espiral de platina.

Os corpos-de-prova foram polidos mecanicamente com lixas d'água de granulação entre 100 a 1200 mesh e lavados por imersão em acetona com auxílio de um banho ultra-sônico.



4.5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

O objetivo do ensaio de medidas de potencial em circuito aberto é verificar a estabilidade do sistema, no meio empregado, na ausência de campo elétrico aplicado, para obter informações sobre o comportamento químico das ligas no meio empregado. O potencial em circuito aberto, entre uma liga metálica e um determinado eletrólito, é usado para mostrar que grupo de materiais são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio.

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambos, por meio das curvas de polarização. Por meio destas curvas, procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. É importante salientar que uma mesma liga metálica, pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não passivável ou "pseudo-passivável" em outro meio. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície com o meio.

As curvas de polarização fornecem informações sobre a cinética das reações de eletrodo presentes. As curvas são obtidas com auxílio de instrumentos denominados potenciostato/galvanostato (Figura 5). Com o potenciostato controla-se o potencial e lê-se a resposta em corrente do sistema. Com o galvanostato controla-se a corrente e lê-se a resposta em potencial do sistema. Desejando obter curvas potenciodinâmica ou galvanodinâmica utiliza-se um programador, conhecido como gerador de rampa, que permite varreduras de potencial ou corrente com velocidades preestabelecidas (GENTIL, 1996).

O potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência é monitorado ou regulado a um valor fixado, como no teste potencioestático (Figura 5). O sistema é construído para que somente uma corrente extremamente pequena possa passar entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. O potenciostato atualmente contém um amplificador operacional ou um artifício a fim de realimentar a corrente necessária para manter o potencial fixo entre o eletrodo de trabalho e o de referência (ASM HANDBOOK, 1987).



O procedimento experimental para medidas de potencial a circuito aberto e registro de curvas potenciodinâmica e voltametria cíclica constou, basicamente, da montagem e conexão da célula a um potenciostato EG&G PAR 283, o qual está acoplado a um computador para o controle e processamento dos dados.

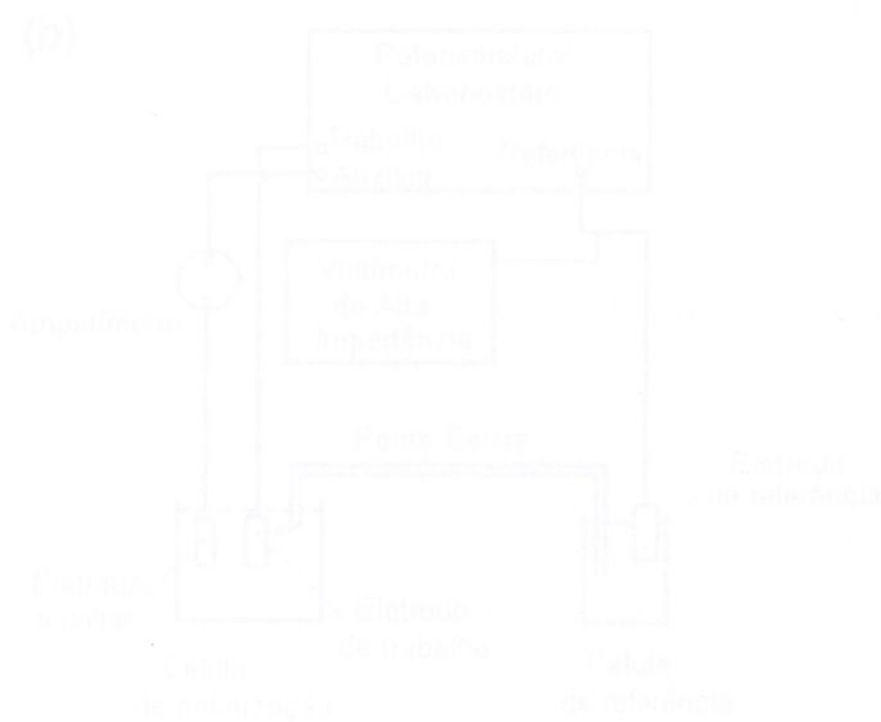


Figura 8 - Aparelhagem para experimentos de potencial a circuito aberto, potenciodinâmica, voltametria cíclica e registro de curvas de potencial a circuito aberto. (ASM HANDBOOK, 1987).

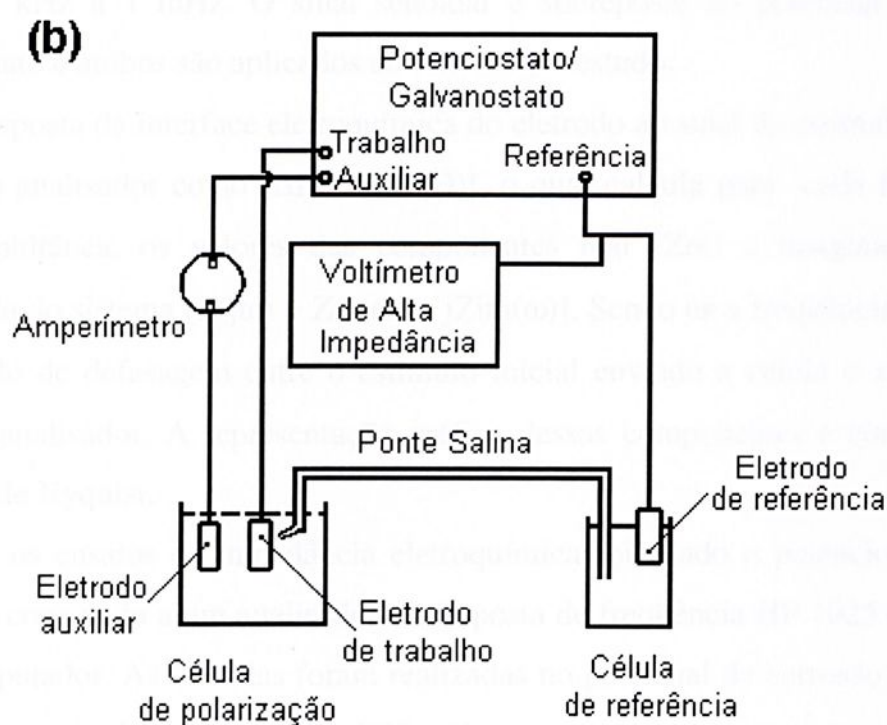
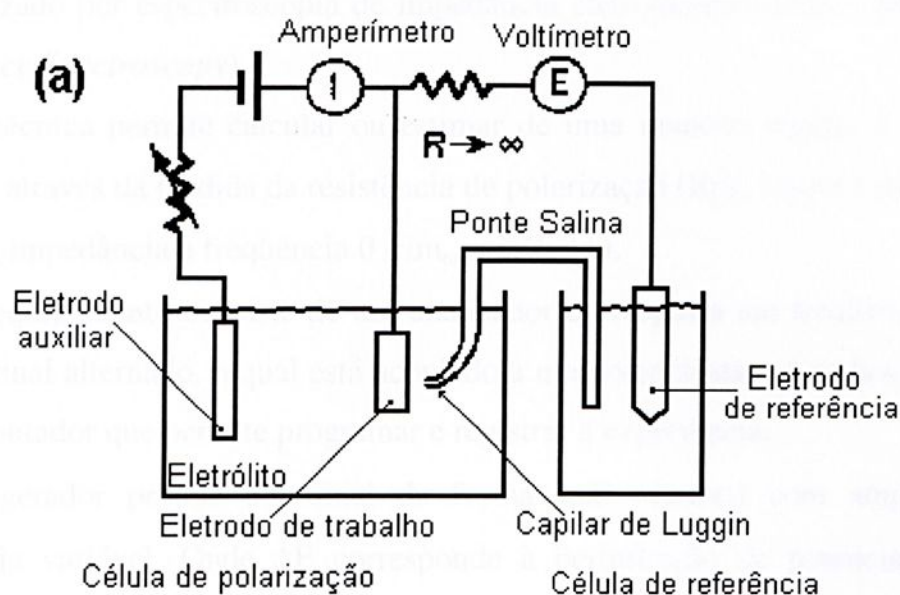


Figura 5 - Aparelhagem para experimentos de polarização eletroquímica: (a) esquema do circuito elétrico (b) esquema da aparelhagem (ASM HANDBOOK, 1987).

O comportamento eletroquímico das ligas, em cada condição e meio, também foi caracterizado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

A técnica permite calcular ou estimar de uma maneira rápida, a velocidade de corrosão através da medida da resistência de polarização (R_p), a qual é definida como o limite da impedância à frequência 0 ($\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(\omega)|$).

O equipamento consiste de um analisador de resposta em frequência que gera e recepta sinal alternado, o qual está acoplado a um potenciostato e ambos interligados a um computador que permite programar e registrar a experiência.

O gerador produz um sinal da forma $[\Delta E \sin(\omega t)]$ com amplitude fixa e frequência variável. Onde ΔE corresponde à perturbação de potencial de pequena amplitude, usualmente de 10 mV, para assegurar a linearidade entre ΔE e ΔI (perturbação de corrente de pequena amplitude) e a frequência variável geralmente está entre 100 kHz a 1 mHz. O sinal senoidal é sobreposto ao potencial constante do potenciostato e ambos são aplicados ao sistema em estudo.

A resposta da interface eletroquímica do eletrodo ao sinal de estímulo do gerador, retorna ao analisador como $[\Delta I \sin(\omega t + \Theta)]$, o qual calcula para cada frequência, de forma simultânea, os valores das componentes real (Z_{re}) e imaginária (Z_{im}) da impedância do sistema $[Z(j\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega)]$. Sendo ωt a frequência do gerador e Θ o ângulo de defasagem entre o estímulo inicial enviado a célula e a resposta que chega ao analisador. A representação gráfica dessas componentes é conhecida como diagrama de Nyquist.

Para os ensaios de impedância eletroquímica foi usado o potenciostato, EG&G PAR 283, conectado a um analisador de resposta de frequência HP 1025 e interligados a um computador. As medidas foram realizadas no potencial de corrosão dos eletrodos e na faixa de frequência 100 kHz – 4,02 mHz.

Na Figura 6 encontra-se o diagrama de bloco para o equipamento utilizado nas medidas de impedância.

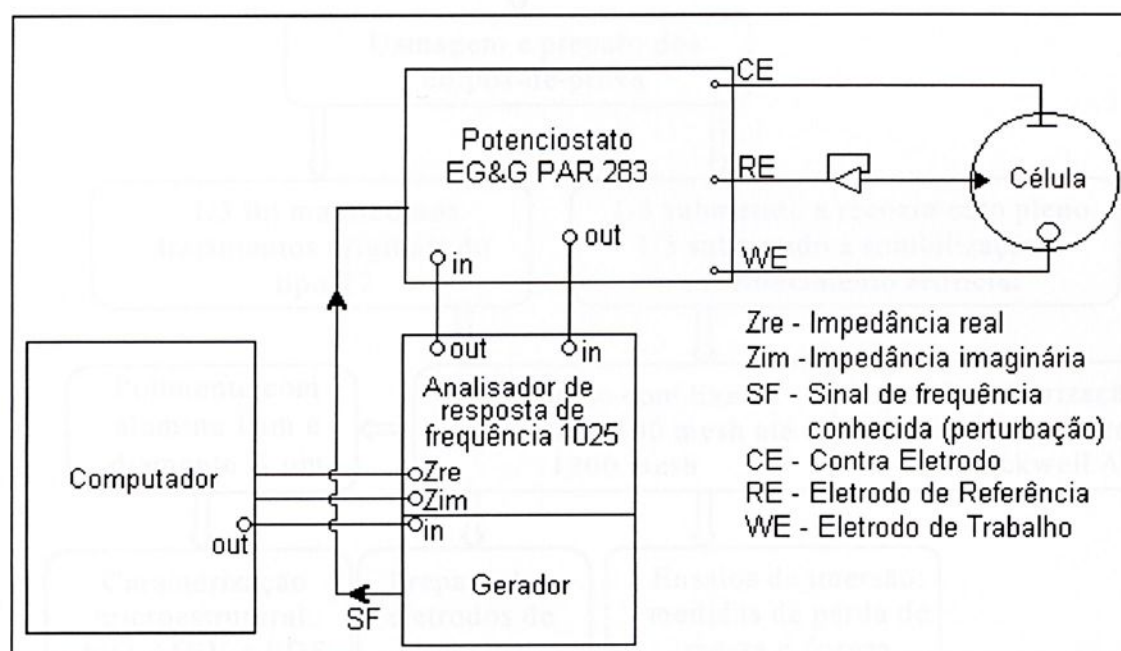


Figura 6 – Diagrama de bloco para um sistema de impedância eletroquímica.

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 7 mostra a sequência das principais etapas relativas à preparação e aos estudos das amostras.

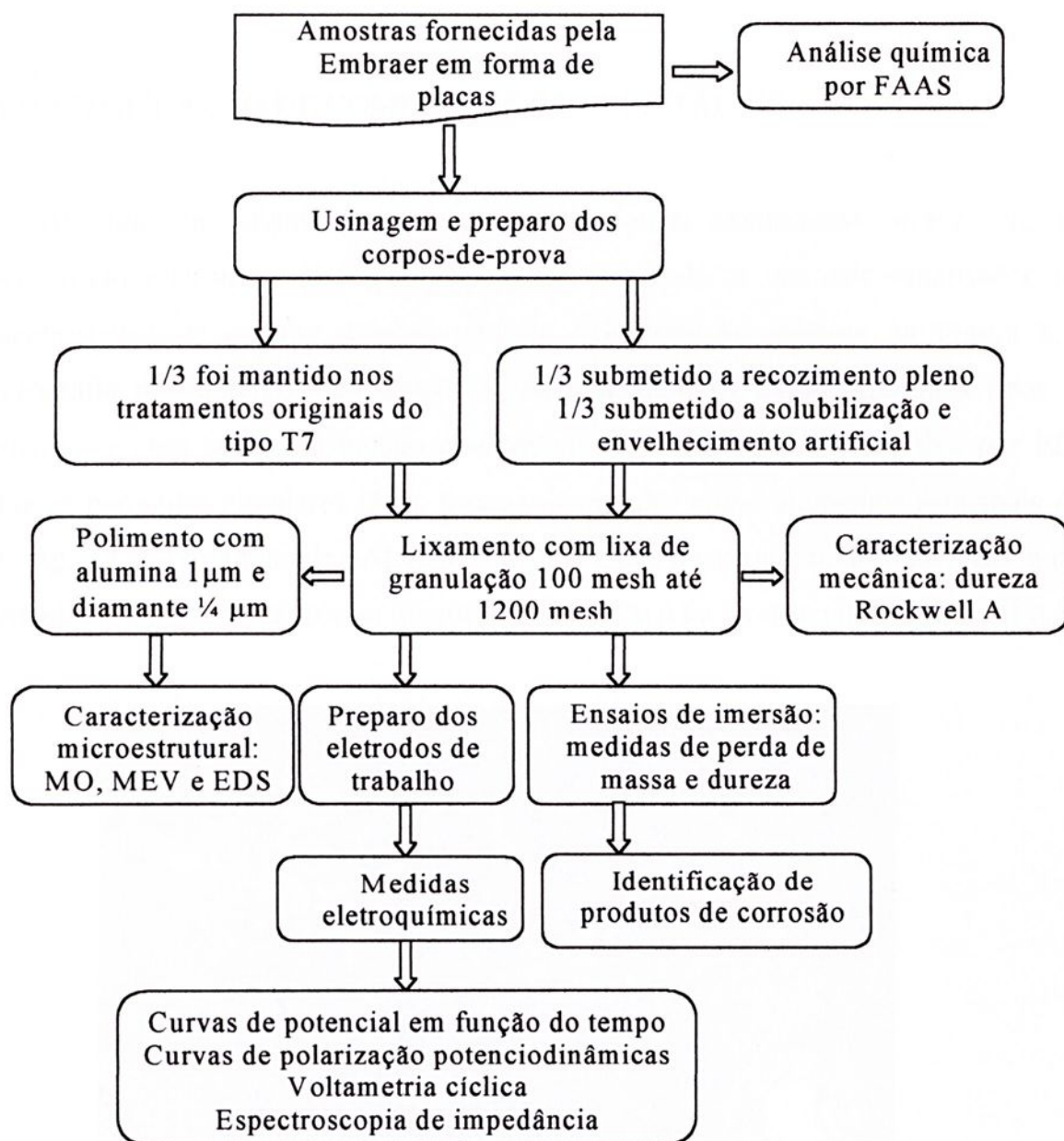


Figura 7 – Fluxograma de métodos e procedimentos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

As ligas de alumínio após polimento foram examinadas através de um microscópio eletrônico de varredura, MEV, acoplado a um microanalisador por espectroscopia de energia dispersa (EDS). Conforme se observa na Figura 8, a micrografia representativa da superfície da liga 7050-T7 exibe diferentes tipos de partículas e com uma distribuição randômica. Da análise semiquantitativa por EDS sobre as partículas circulares (A1), foram encontrados como elementos principais Al, Cu, Mg, Zn na proporção de 3Al:1Cu:2Mg:1Zn e pequenas quantidades de ferro e nas partículas alongadas (A2) foram identificados Al, Cu e Fe na razão de 7Al:2Cu:1Fe.



Figura 8- MEV da liga 7050-T7, após polimento. Partículas de $\text{Al}_3\text{CuMg}_2\text{Zn}$ (A1) e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A2).

Como se nota na Figura 9, a liga 7050-R após ataque com reativo Keller 3B exibe dois tipos bem definidos de partículas: uma alongada (A3) constituída de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e outra circular (A4) constituída de $\text{Al}_{4,5}\text{Cu}$. Além disso, nota-se vários pites (A5) que

estão situados tanto na matriz de alumínio como em uma posição anteriormente ocupada por uma fase ou composto intermetálico. Os pites foram provocados, provavelmente, pela dissolução de alumínio e/ou magnésio na presença do reagente revelador que é uma mistura ácida contendo cloreto.

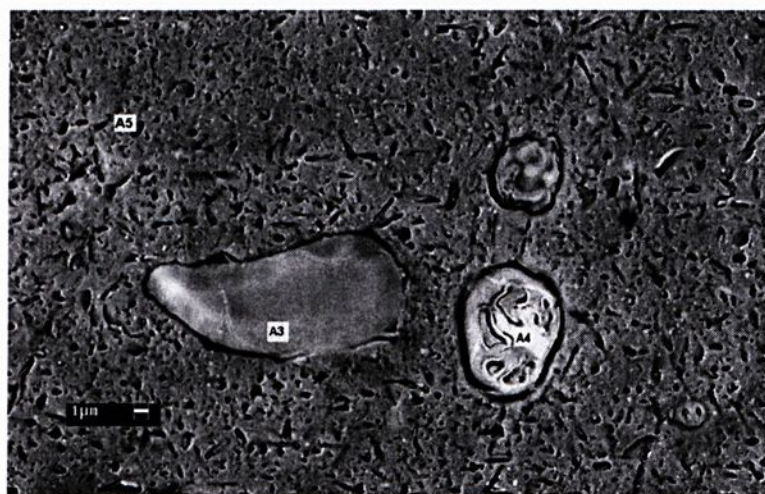


Figura 9 – MEV da liga 7050-R mostrando partículas de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A3), $\text{Al}_{4,5}\text{Cu}$ (A4) e vários pites (A5).

Partículas constituídas pelos elementos Al, Cu e Fe foram também encontradas nas ligas 7075-T6, por Wei; Liao e Gao (1998), lembrando que esta liga também pertence à série 7XXX, mas os tratamentos não foram os mesmos. Eles observaram que partículas contendo ferro ou manganês tais como $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ e Al_2Cu tendem a ser catódicas e as partículas Al_2CuMg tendem a ser anódicas em relação à matriz, em solução aerada de NaCl 0,5 M. No entanto é importante ressaltar que não somente os elementos constituintes, mas também sua proporção na partícula influencia o comportamento eletroquímico frente à matriz.

Como se nota nos valores de potenciais encontrados em partículas intermetálicas Al_4Cu (-0,66V) e Al_2Cu (-0,64V) ambos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} , em solução de NaCl 5%, pH 6,0 (DUTRA et al., no prelo), o potencial torna-se mais nobre conforme aumenta o teor de cobre no composto intermetálico.

As figuras 10 e 11 mostram a micrografia de MEV e o espectrograma realizado sobre a partícula B, obtidos para a liga envelhecida, 7050-E. A partícula (B) é constituída por 22Al:6Cu:2Fe:1Zn. Verifica-se, ainda, a presença de precipitados finos e dispersos na matriz.



Figura 10 - MEV da liga 7050-E, após polimento.

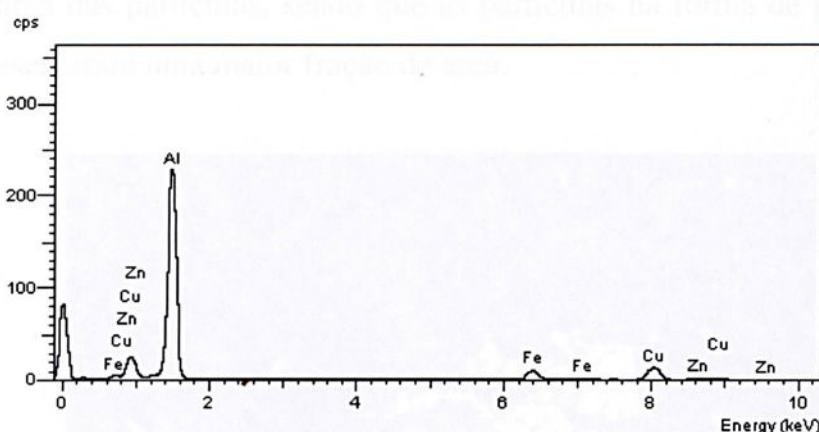


Figura 11 - EDS sobre a partícula (B) de $\text{Al}_{22}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{Zn}$.

A Figura 12 mostra a micrografia de MEV, representativa da superfície da liga, realizada na liga 7010-T7. EDS sobre a partícula (C) indicou que sua composição é 12Al:2Cu:1Fe.

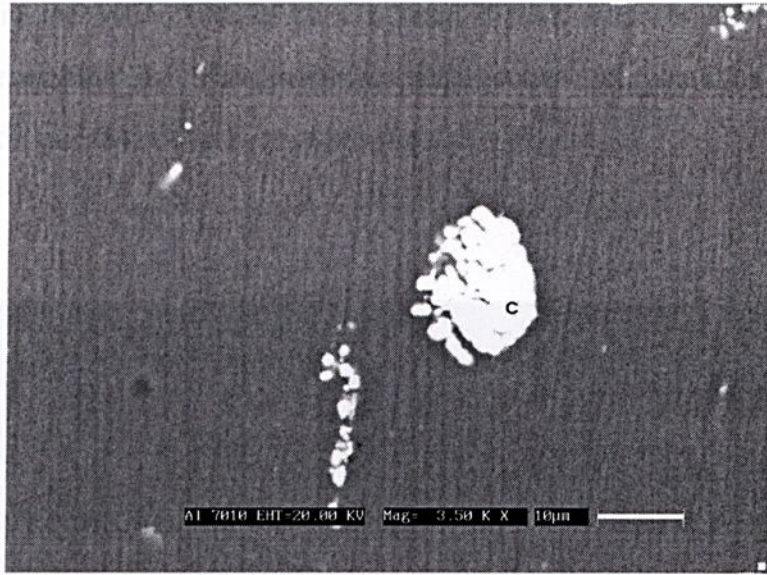


Figura 12 - MEV da liga 7010-T7, após polimento. Partícula de $\text{Al}_{12}\text{Cu}_2\text{Fe}$ (C).

Observa-se na Figura 13 que a liga 7010-R apresenta uma grande quantidade de partículas pequenas distribuídas na matriz da liga recozida, principalmente, nos contornos de grão. O mesmo fato foi observado na liga de alumínio 7050-R e segundo Nakazato et al. (2001, p.74-87) a precipitação sob tratamento térmico aumenta a densidade de área das partículas, sendo que as partículas na forma de placas ou não-convexas representaram uma maior fração de área.

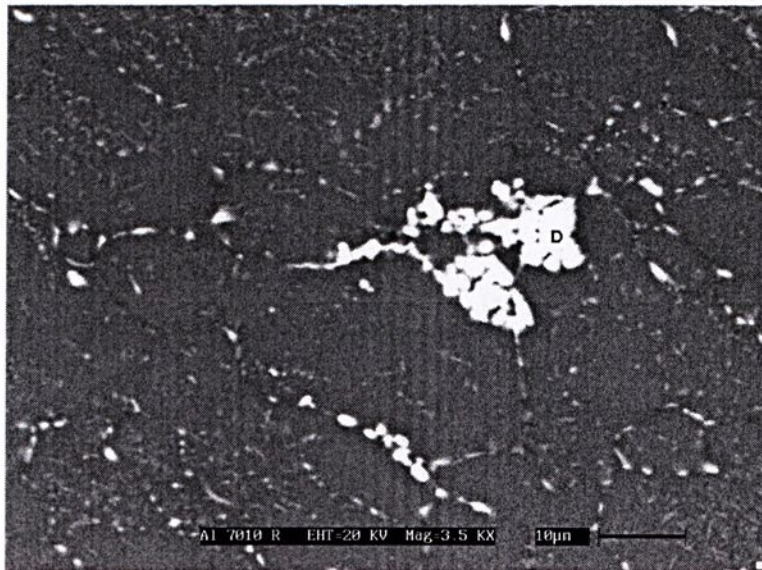


Figura 13 – MEV da liga 7010-R, após polimento. Partícula de $\text{Al}_9\text{Cu}_2\text{Fe}$ (D).

A micrografia de MEV obtida para a liga 7010-E encontra-se na Figura 14. Observa-se a presença de partículas grosseiras. EDS sobre esta partícula indicou que a mesma é constituída por 6Al:3Cu:1Fe, como mostra a Figura 15.



Figura 14 – MEV da liga 7010-E, após polimento.

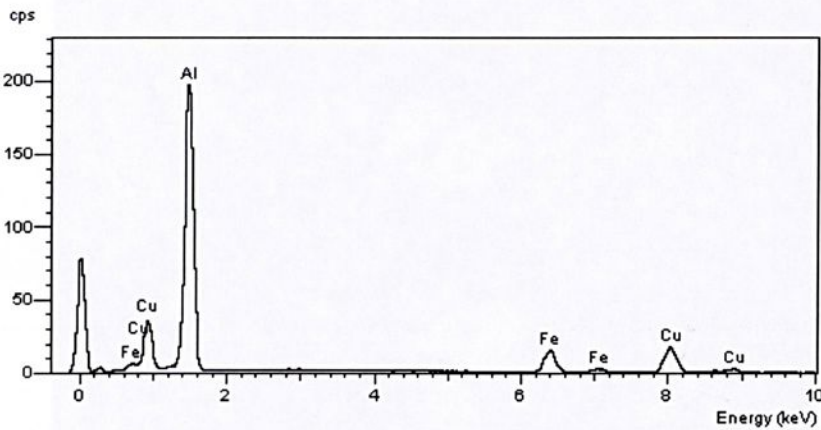


Figura 15 - EDS sobre a partícula (E) de $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Fe}$.

O espectrograma de EDS realizado sobre a partícula (F) da liga 7475-T7 (Figura 16) revelou que os elementos constituintes encontram-se na seguinte proporção

19Al:3Cu:1Fe. Pode ser observado um desprendimento de fases que deve ter ocorrido durante o polimento devido à diferença de durezas entre a matriz e a fase.



Figura 16 - MEV da liga 7475-T7, após polimento.

EDS obtido sobre a partícula (G) na liga 7475-R, Figura 17, mostra que sua composição é 9Al:2Cu:1Fe. Precipitados finos encontram-se nos contornos de grão.

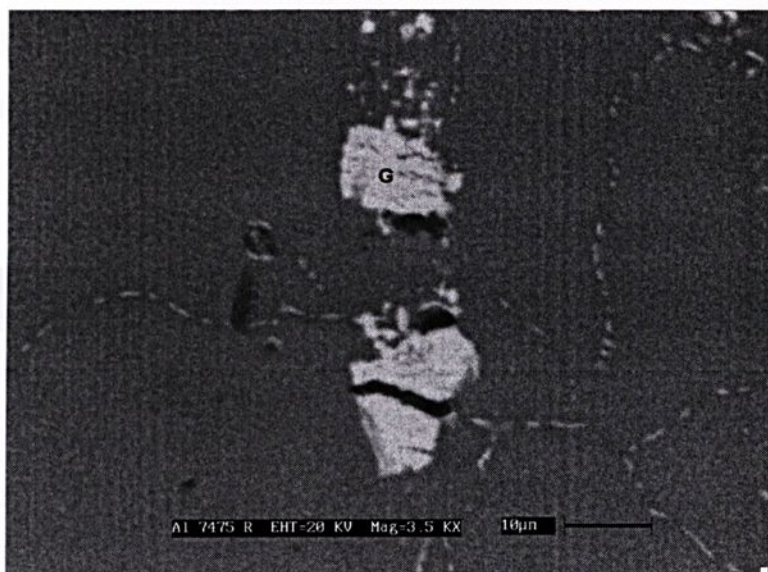


Figura 17 - MEV da liga 7475-R, após polimento.

O espectrograma de EDS foi obtido para a liga 7475-E, Figura 18, sendo encontrada na partícula (H) uma proporção atômica de 4Al:2Cu:1Fe e nas partículas menores e circulares a proporção foi de 22Al:3Cu:4Fe:1Cr:1Zn.



Figura 18 - MEV e EDS da liga 7475-E, após polimento.

As fases identificadas através da análise semiquantitativa de EDS estão sumarizadas na Tabela 4. Estas fases são consideradas catódicas para as ligas estudadas (WEI; LIAO e GAO; 1998). O tratamento térmico de recozimento torna as ligas recozidas mais heterogêneas.

TABELA 4 – Principais fases identificadas nas ligas em estudo.

LIGA	FASE	FORMA
7050-T7	$Al_3CuMg_2Zn / Al_7Cu_2Fe$	Circular/Alongada
7050-R	$Al_{4,5}Cu / Al_7Cu_2Fe$	Circular/Alongada
7050-E	$Al_{22}Cu_6Fe_2Zn$	Aglomerada
7010-T7	$Al_{12}Cu_2Fe$	Aglomerada
7010-R	Al_9Cu_2Fe	Aglomerada
7010-E	Al_6Cu_3Fe	Aglomerada
7475-T7	$Al_{19}Cu_3Fe$	Irregular
7475-R	Al_9Cu_2Fe	Irregular
7475-E	$Al_4Cu_2Fe / Al_{22}Cu_3Fe_4CrZn$	Irregular / Circular

5.2 PERDA DE MASSA E IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO

Após 5 meses de imersão em solução de NaCl 5%, pH 6,0 as amostras foram examinadas através de um estereoscópio Leica GZ6, com aumento de 80x, e diferentes produtos de corrosão puderam ser observados na superfície metálica (Figuras 19, 20, 21 e 22).

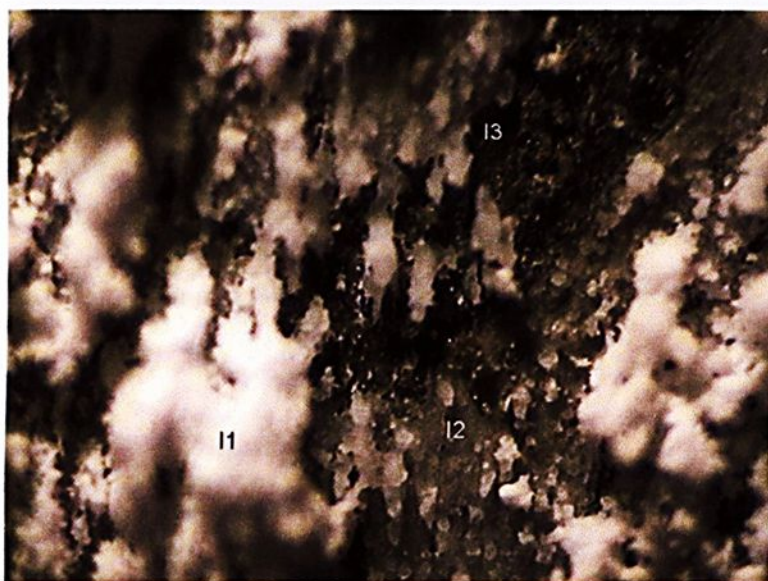


Figura 19 - MO da liga 7010-E mostrando a formação de um filme espesso (I1) e outro fino (I2) e mais aderente. A região mais escura (I3) exibe a superfície corroída do substrato.



Figura 20 - MO da liga 7010-E mostrando regiões circulares corroídas (J).



Figura 21 - MO da liga 7010-R exibe a fragilidade de filme (K) formado sobre a superfície da liga.

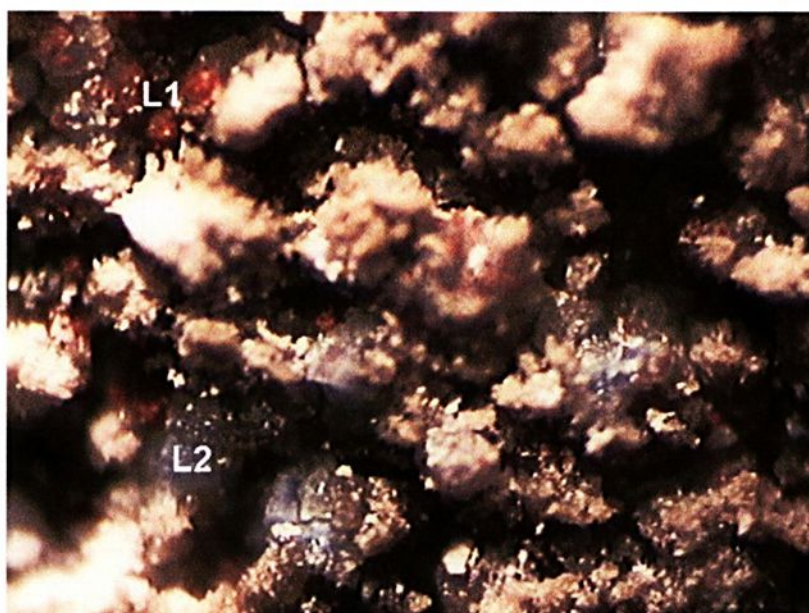


Figura 22 - MO da liga 7010-T7 exibindo diferentes tipos de produtos na superfície, sendo as regiões vermelhas (L1) e azuis (L2) constituídas por compostos provavelmente a base de cobre (por exemplo, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) (BUCHHEIT; BOGER, 2001).

Entre as ligas 7050-T7 e 7050-R em condições estáticas de imersão em NaCl 5% (pH 6,0), a corrosão foi mais intensa na 7050-R. Os difratogramas de raios-X dos produtos de corrosão sobre estas ligas indicaram os picos característicos do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (33-0018), Cu_2O (5-0667) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (44-1482) e provavelmente $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (24-1444) o qual é isoestrutural com $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Encontra-se nos Anexos A, B, C, D, E e F, os difratogramas e as fichas técnicas do banco de dados referentes a estes produtos (DUTRA; CODARO; NAKAZATO, 2000, p. R 025).

Os ensaios de imersão foram particularmente úteis para estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão. Devido à natureza do ataque, as medidas de perda de massa não permitem prever a dependência da velocidade de corrosão para maiores períodos de imersão e neste caso tem um significado meramente comparativo. A Tabela 5 mostra a perda de massa das ligas após cinco meses de imersão.

Tabela 5 - Perda de massa das ligas após cinco meses de imersão em NaCl 5%

LIGA	Massa inicial M_i (g)	Massa final M_f (g)	Diferença de massa (g)	Perda de massa (%)	Área exposta (cm^2)	Perda de massa por unidade de área (%)
7050-E	3,7711	3,5967	0,1744	4,62	8,25	0,56
7050-R	2,3800	2,2189	0,1611	6,77	7,09	0,95
7050-T7	2,1567	2,0428	0,1139	5,28	6,98	0,76
7010-E	4,1902	4,1126	0,0776	1,85	6,19	0,29
7010-R	4,0356	3,8982	0,1374	3,40	8,90	0,38
7010-T7	3,7466	3,6261	0,1205	3,22	10,50	0,31
7475-E	2,4971	2,4218	0,0753	3,02	10,00	0,30
7475-R	2,3263	2,2595	0,0668	2,87	7,86	0,36
7475-T7	1,5638	1,5367	0,0271	1,73	5,91	0,29

Nas ligas T7 e R observa-se que a perda de massa aumenta na seguinte ordem 7475<7010<7050. Nas ligas envelhecidas a maior perda de massa ocorreu na liga 7050-E.

A literatura científica relata que o recozimento e o envelhecimento aumentam o número de precipitados nas ligas. Conseqüentemente com o aumento de precipitados, aumenta-se o número de sítios ativos que deverão produzir maior perda de massa. Entretanto, as perdas de massa nas ligas 7010-E e 7050-E foram menores, indicando que o tipo e a distribuição destes precipitados na matriz também desempenham um papel importante na resistência à corrosão das ligas.

A Figura 23 compara a perda de massa percentual das ligas.

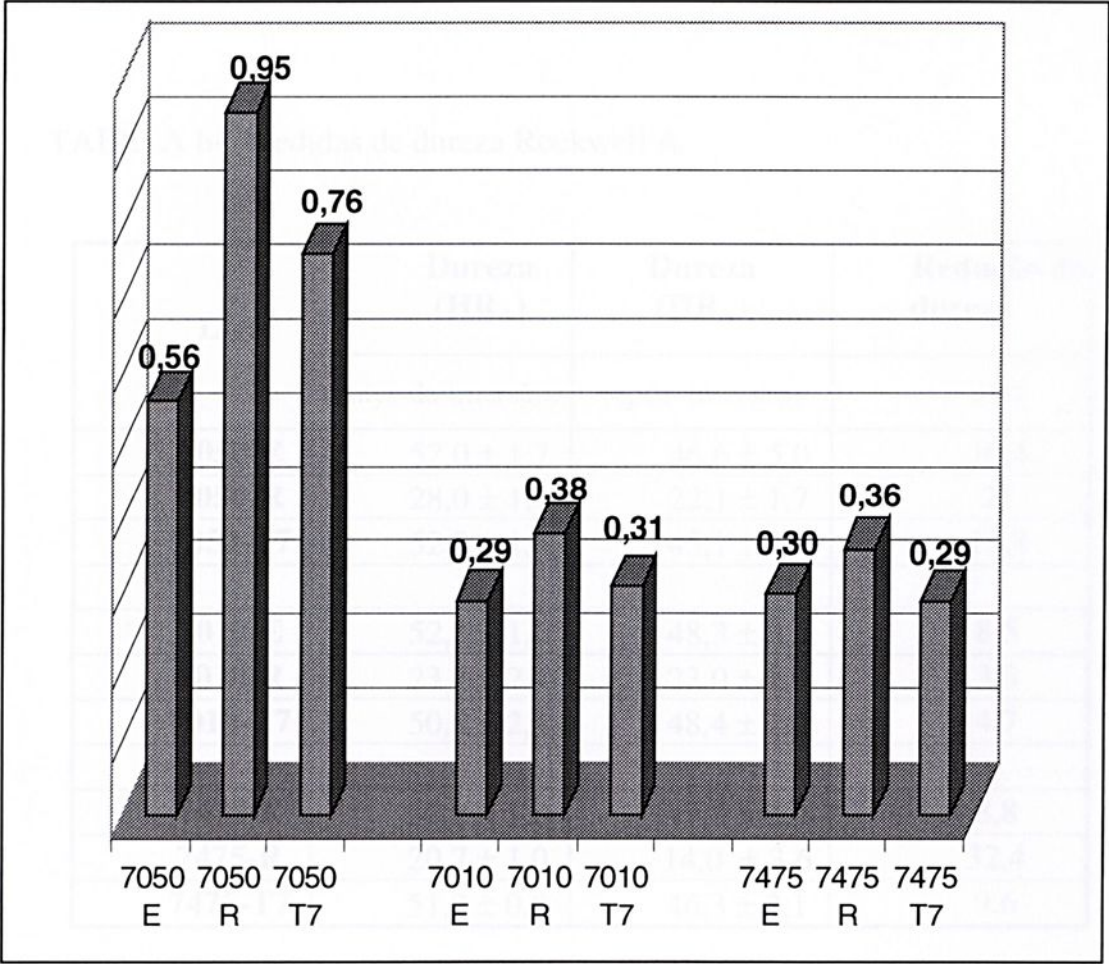


Figura 23 - Histograma da perda de massa percentual das ligas nas condições estudadas.

5.3 DUREZA DAS LIGAS

Os produtos de corrosão foram removidos e a dureza Rockwell A foi determinada em várias regiões dos corpos-de-prova. Como mostrado na Tabela 6, as ligas nas condições E e T7 apresentam maiores valores de dureza que as ligas R. O recozimento diminui a resistência mecânica das ligas devido ao aumento do tamanho dos grãos. Também se observa uma redução significativa na dureza em todos os corpos-de-prova estudados após o ensaio de imersão. Neste caso, a diminuição dessa dureza ocorreu devido à interação química entre o metal e o eletrólito. Como resultado deste processo, forma-se uma superfície corroída apresentando porosidade, descontinuidade e, em consequência, uma menor dureza.

TABELA 6- Medidas de dureza Rockwell A

Liga	Dureza (HR _A)	Dureza (HR _A)	Redução da dureza
	(antes da imersão)	(após imersão)	(%)
7050-E	52,0 ± 1,7	46,6 ± 5,0	10,4
7050-R	28,0 ± 1,1	22,1 ± 1,7	21
7050-T7	52,3 ± 1,6	45,1 ± 3,7	13,8
7010-E	52,8 ± 1,6	48,3 ± 3,5	8,5
7010-R	23,7 ± 2,4	23,0 ± 1,9	3,0
7010-T7	50,8 ± 2,5	48,4 ± 2,3	4,7
7475-E	52,2 ± 1,0	47,6 ± 2,0	8,8
7475-R	20,7 ± 1,0	14,0 ± 3,6	32,4
7475-T7	51,2 ± 0,8	46,3 ± 2,1	9,6

Para uma mesma liga a redução de dureza pode ser representada pela seguinte relação: $E < T7 < R$, mas a liga 7010 apresenta um comportamento diferente: $R < T7 < E$.

Entre as ligas recozidas a 7475-R mostrou-se mais sensível a uma variação de dureza. As ligas 7050 nas diferentes condições de tratamento apresentam uma maior deterioração superficial. Com relação à mesma liga com diferentes tratamentos térmicos as ligas 7050-R, 7475-R e 7010-E, apresentaram uma maior deterioração superficial, respectivamente.

A perda percentual de dureza encontra-se esquematizada Figura 24.

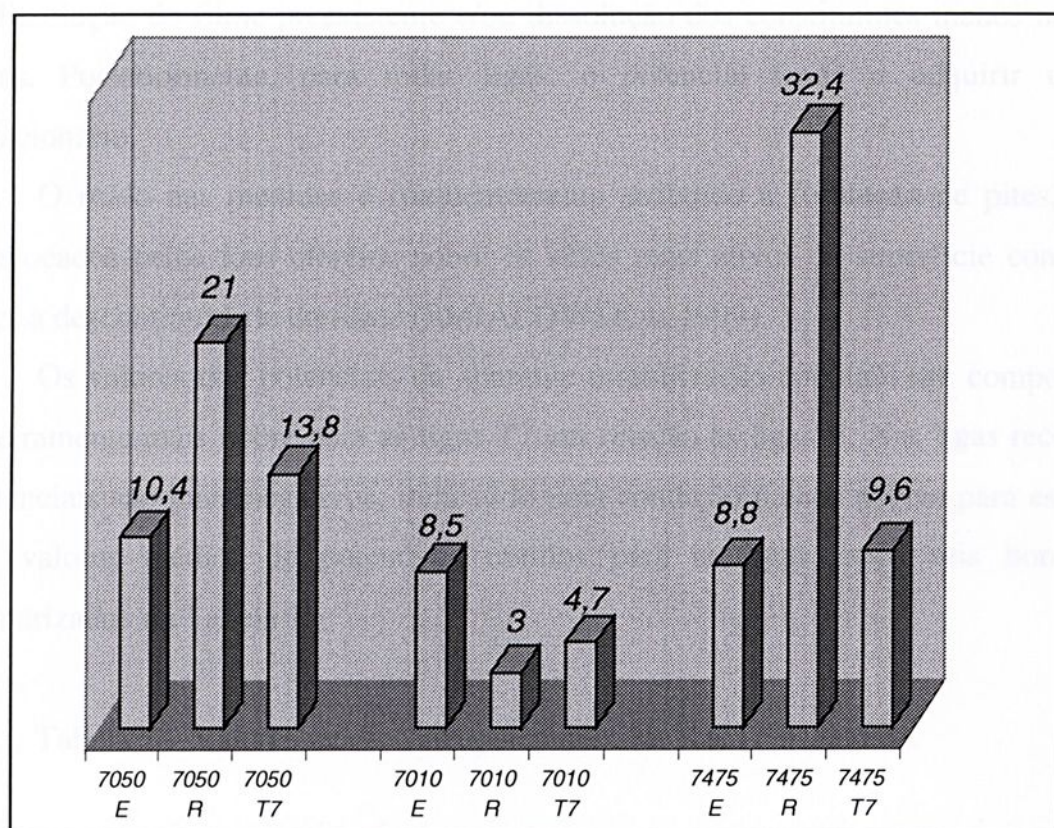


Figura 24 – Histograma da redução percentual da dureza das ligas nas condições estudadas.

5.4. ANÁLISES DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

5.4.1 Medidas de potencial em circuito aberto

As curvas de variações de potencial com o tempo permitem comparar a estabilidade das ligas de alumínio em solução de NaCl 5% aerada naturalmente. As Figuras 25, 26 e 27, indicam que as ligas se comportam de forma diferente nos primeiros minutos de imersão. As ligas T7 e E apresentam um enobrecimento do potencial que pode ser devido à redução da área ativa por formação de um filme superficial. Nas ligas R, há uma diminuição do potencial que pode estar associada com a dissolução do filme preexistente e/ou dissolução dos constituintes menos nobres das ligas. Posteriormente, para todas ligas, o potencial tende a adquirir um valor estacionário.

O ruído nas medidas é freqüentemente atribuído à formação de pites, que são provocados pelos íons cloretos sobre os sítios mais ativos da superfície contribuindo para a descontinuidade do filme (SMIALOWSKA, 1999).

Os valores dos potenciais de aparente estabilização apontam um comportamento ligeiramente mais nobre para as ligas T7 em relação às ligas E. Nas ligas recozidas os potenciais são mais negativos, indicando uma condição menos nobres para estas ligas. Os valores médios de potenciais obtidos para as ligas, após seis horas, estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores médios dos potenciais em NaCl 5%, aerada.

Liga	Como recebidas T7	Envelhecidas E	Recozidas R
7050	-0,70 V	-0,73 V	-0, 82 V
7010	-0,70 V	-0,72 V	-0,80 V
7475	-0,69 V	-0,71 V	-0.79 V

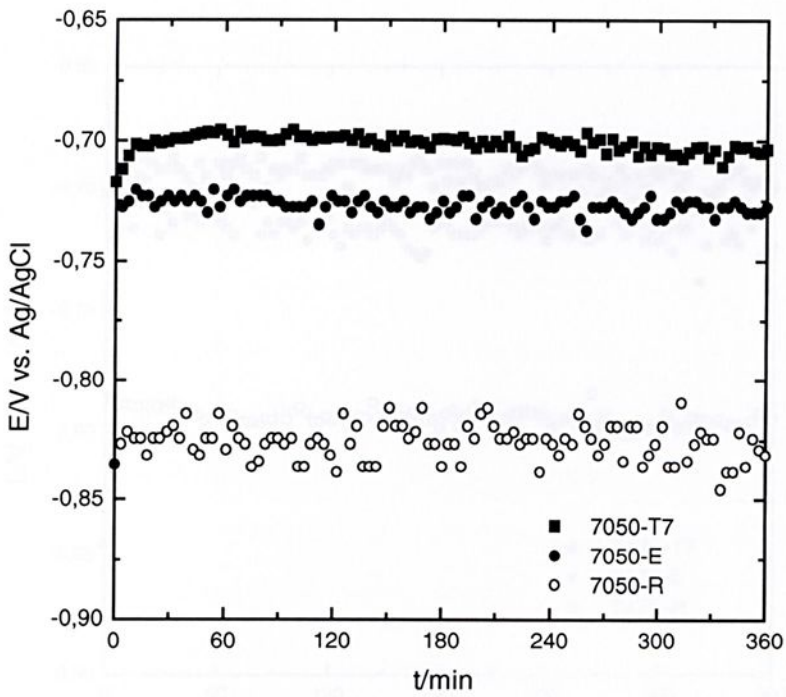


Figura 25 – Medidas da variação do potencial com o tempo para liga 7050.

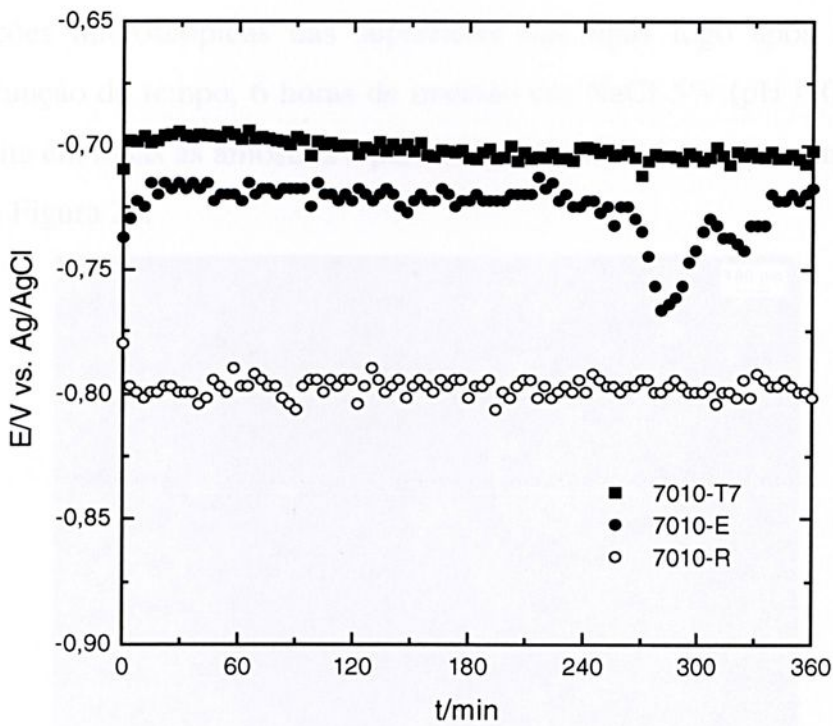


Figura 26 – Medidas da variação do potencial com o tempo para a liga 7010.

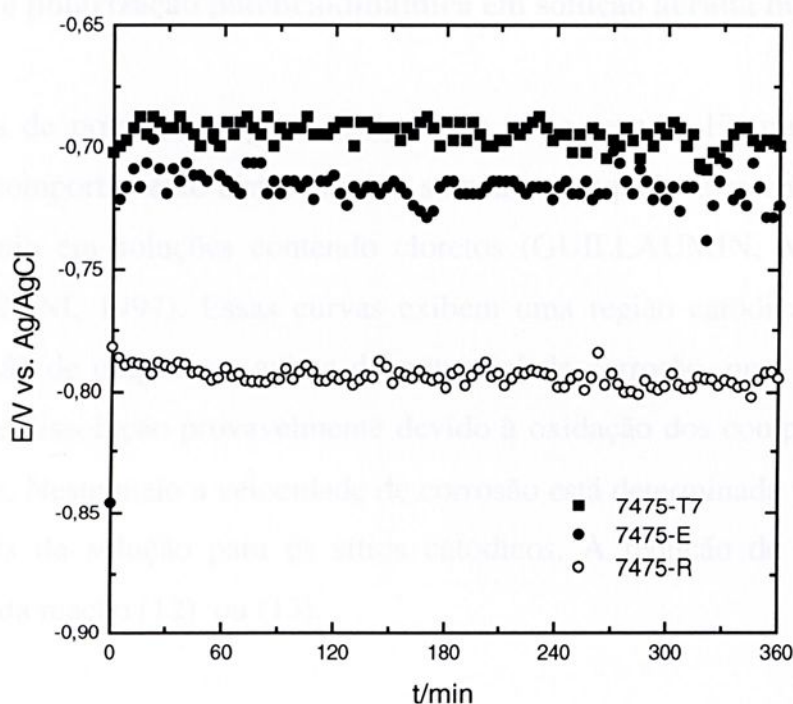


Figura 27 – Medidas da variação do potencial com o tempo para a liga 7475.

Observações microscópicas das superfícies das ligas logo após a medida do potencial em função do tempo, 6 horas de imersão em NaCl 5% (pH 6,0), revelaram corrosão por pite em todas as amostras e para todas as condições de tratamento térmico, como mostra a Figura 28.

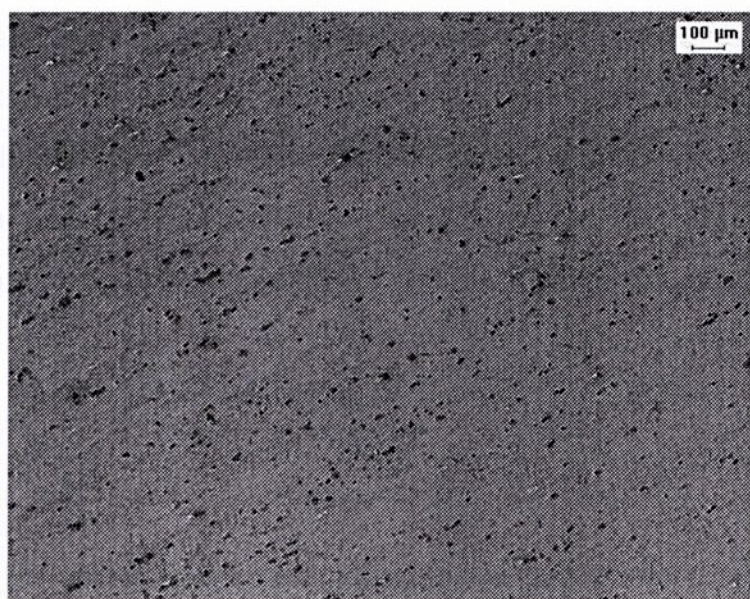


Figura 28 – MO da liga 7010-T7, mostrando os pites formados.

5.4.2 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada naturalmente

As curvas de polarização para as ligas em meio aerado, Figuras 29, 30 e 31, revelaram um comportamento eletroquímico semelhante àquele apresentado por outras ligas de alumínio em soluções contendo cloretos (GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 2000; CARBONINI, 1997). Essas curvas exibem uma região catódica com corrente limite de redução de oxigênio e acima do potencial de corrosão, uma região anódica com corrente de dissolução provavelmente devido à oxidação dos componentes menos nobres das ligas. Neste meio a velocidade de corrosão está determinada pela difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos. A redução do oxigênio pode ocorrer através da reação (12) ou (13).



Os tratamentos térmicos, envelhecimento e recozimento pleno, provocam um deslocamento do potencial de corrosão para valores menos nobres, conforme foi observado nas medidas de potencial em circuito aberto.

Os potenciais mais negativos indicam uma maior tendência do material à corrosão, no entanto, os valores das densidades de corrente limite são os que determinam as velocidades de corrosão. Neste contexto, comparando as ligas T7 com as E, as ligas envelhecidas parecem corroer-se mais lentamente. Os valores das densidades de corrente no limite anódico de potencial (-0,60 V) também conduzem a mesma conclusão.

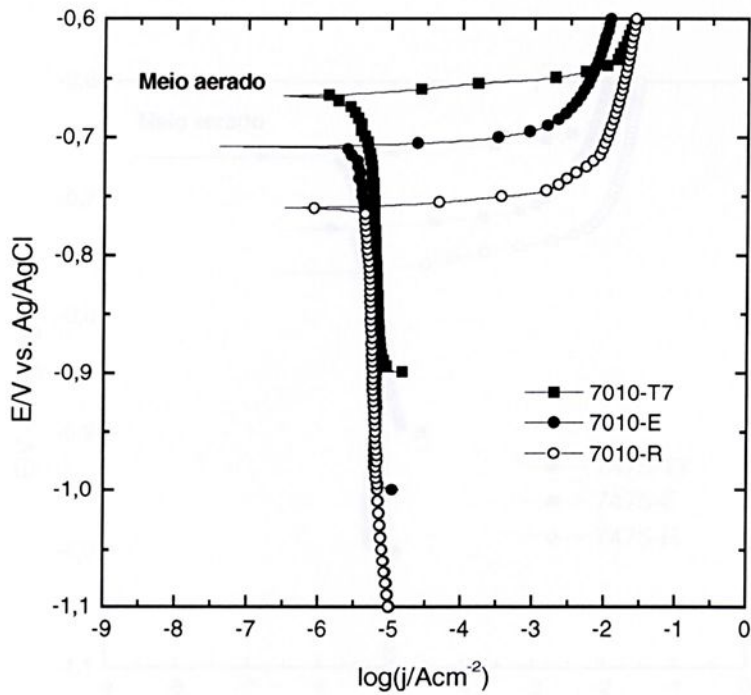


Figura 29 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.

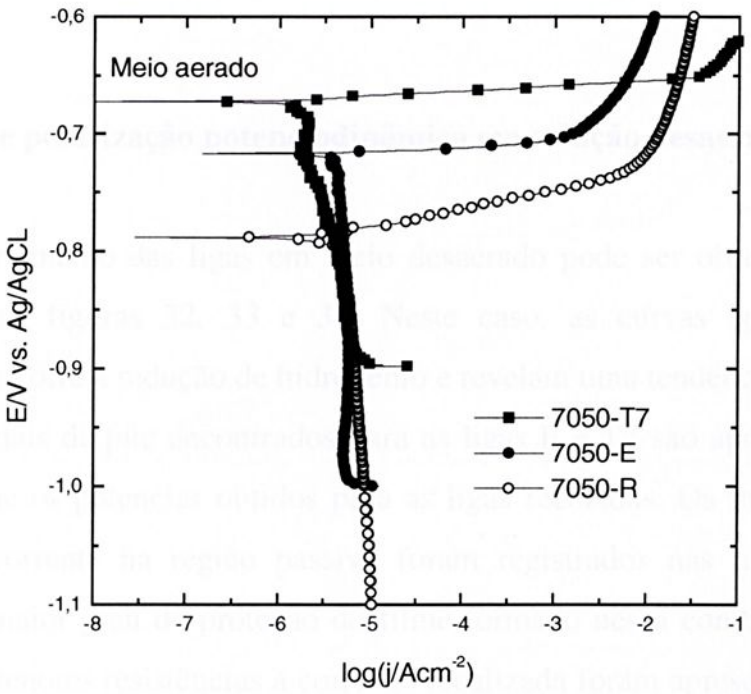


Figura 30 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico.

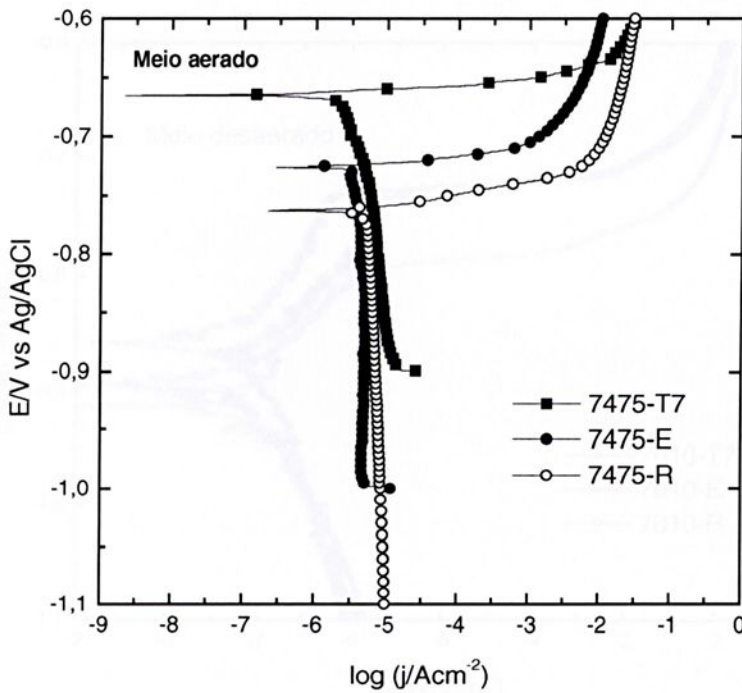


Figura 31 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico.

5.4.3 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução desaerada

O comportamento das ligas em meio desaerado pode ser observado nas curvas apresentadas nas figuras 32, 33 e 34. Neste caso, as curvas apresentam regiões catódicas onde ocorre a redução de hidrogênio e revelam uma tendência a passivação.

Os potenciais de pite encontrados para as ligas E e T7 são aproximadamente 80 mV maiores que os potenciais obtidos para as ligas recozidas. Os menores valores de densidade de corrente na região passiva foram registrados nas ligas envelhecidas, indicando um maior grau de proteção do filme formado nessa condição que em ligas recozidas. As menores resistências à corrosão localizada foram apresentadas pelas ligas recozidas.

Figura 32 – Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico.

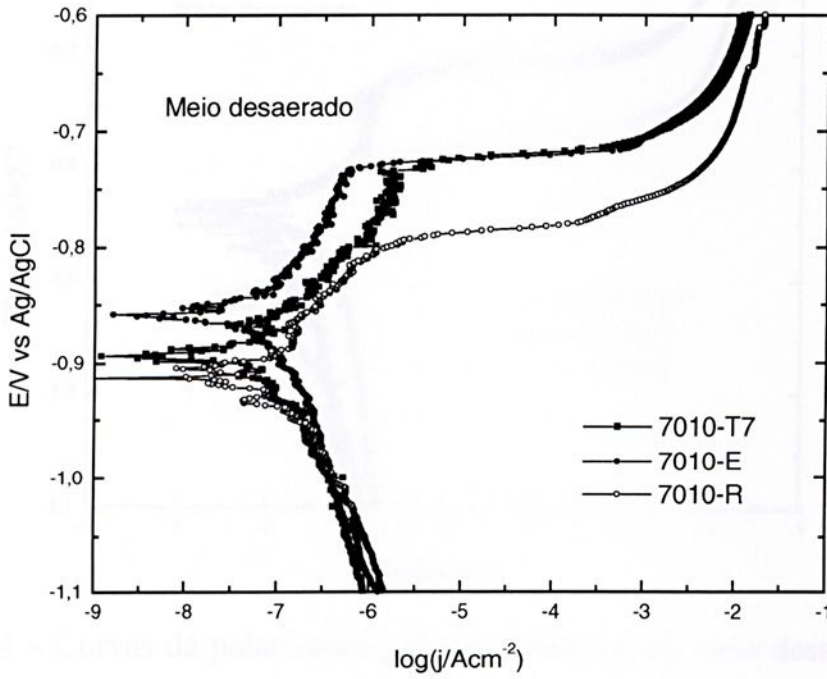


Figura 32 – Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.

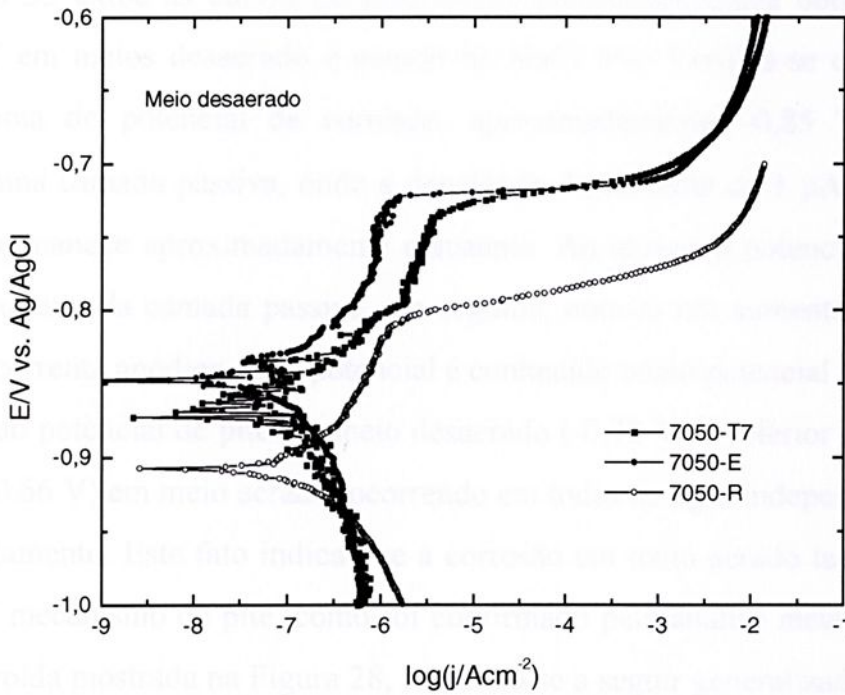


Figura 33 – Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico.

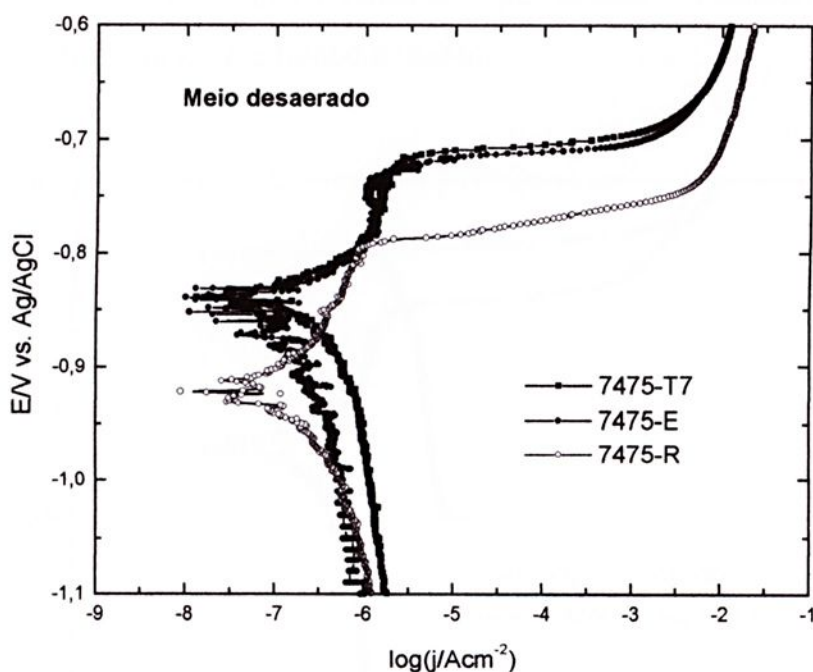


Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmica em meio desaerado para a liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico.

A Figura 35 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as ligas 7475-T7 em meios desaerado e aerado de NaCl 5%. Verifica-se que no meio desaerado acima do potencial de corrosão, aproximadamente $-0,85$ V, ocorre a formação de uma camada passiva, onde a densidade de corrente de $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ (igual 10^{-6} Acm^{-2}) permanece aproximadamente constante. Ao atingir o potencial de $(-0,72 \text{ V})$, ocorre a ruptura da camada passiva, em seguida, nota-se um aumento abrupto da densidade de corrente anódica. Este potencial é conhecido como potencial de pite.

O valor do potencial de pite em meio desaerado ($-0,72 \text{ V}$) é inferior ao potencial de corrosão ($-0,66 \text{ V}$) em meio aerado, ocorrendo em todas as ligas independentemente do tipo de tratamento. Este fato indica que a corrosão em meio aerado também inicia através de um mecanismo de pite, como foi confirmado pela análise metalográfica da superfície corroída mostrada na Figura 28, tornando-se a seguir generalizada. Observa-se, ainda, que no meio desaerado a densidade de corrente de corrosão é cerca de 1

μAcm^{-2} , no meio aerado é aproximadamente $3,2 \mu\text{Acm}^{-2}$. Portanto a velocidade de corrosão neste último meio será também maior.

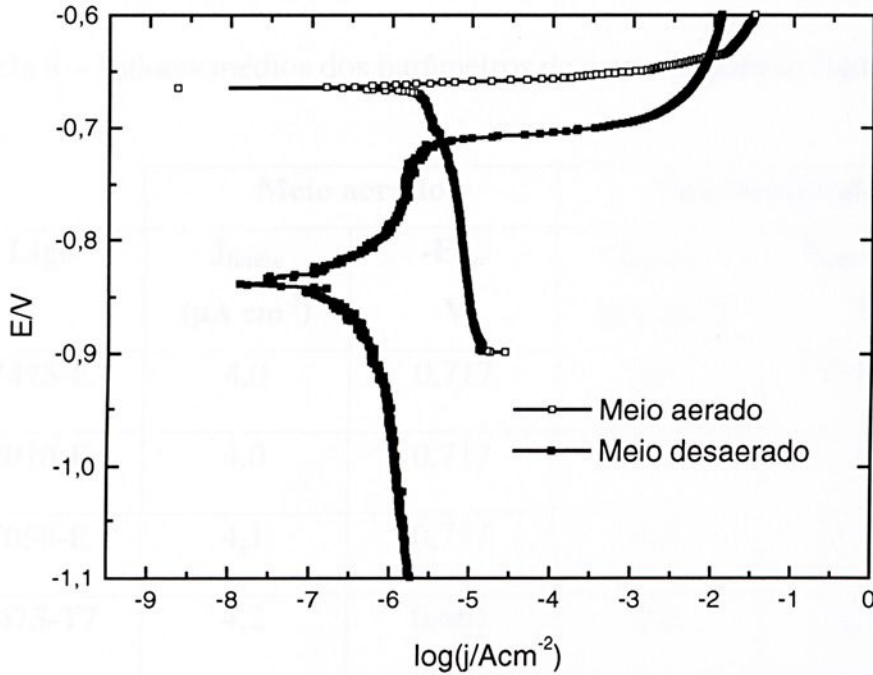


Figura 35 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl 5%.

Em meio desaerado a reação catódica pode ser representada pela equação (14) ou (15).



5.4.4 Voltamperograma cíclico

Para fins comparativos, na Tabela 8 são mostrados os parâmetros de corrosão médios obtidos para as diferentes ligas em soluções aeradas e desaeradas. Nota-se que os parâmetros são mais sensíveis ao tratamento térmico que à composição da liga. Em meio aerado os valores de potenciais de corrosão (E_{cor}) mais negativos apontam um comportamento menos nobre para as ligas recozidas. Em meio desaerado a maior amplitude da região passiva determinada pela diferença ($E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}}$) aponta uma menor

tendência à corrosão localizada e neste contexto a maior amplitude foi obtida para as ligas 7475.

Tabela 8 – Valores médios dos parâmetros de corrosão para as ligas nas condições estudadas.

Liga	Meio aerado		Meio desaerado	
	J _{limite} (μA cm ⁻²)	-E _{cor} V	j _{passiva} (μA cm ⁻²)	E _{píte} -E _{cor} V
7475-E	4,0	0,717	0,6	0,147
7010-E	4,0	0,717	0,6	0,142
7050-E	4,1	0,717	0,7	0,130
7475-T7	4,2	0,661	0,6	0,152
7010-T7	4,1	0,709	0,7	0,139
7050-T7	4,5	0,678	0,8	0,132
7475-R	6,0	0,753	0,8	0,112
7010-R	6,0	0,761	0,8	0,112
7050-R	6,3	0,783	1	0,107

5.4.4 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é largamente utilizada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução, podendo identificar processos de oxidação, redução, adsorção / dessorção, determinar o número de etapas envolvidas e se o processo envolvido é reversível ou irreversível (TICIANELLI; GONZALEZ, 1988).

Neste trabalho, esta técnica foi aplicada para caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos, num intervalo de potenciais de $-0,9\text{V}$ a $-0,4\text{V}$ a diferentes velocidades de varredura. Como mostrado na Figura 36 (a), o voltamograma durante a varredura em sentido crescente de potencial, exibe uma região catódica onde ocorrem as reações de redução d'água e/ou oxigênio segundo o meio, e uma região anódica que começa com o crescimento de um filme e continua com sua estabilização. Após esta aparente passivação observa-se a transpassivação, Figura 36 (b), a qual geralmente está associada com a ruptura do filme e desprendimento gasoso.

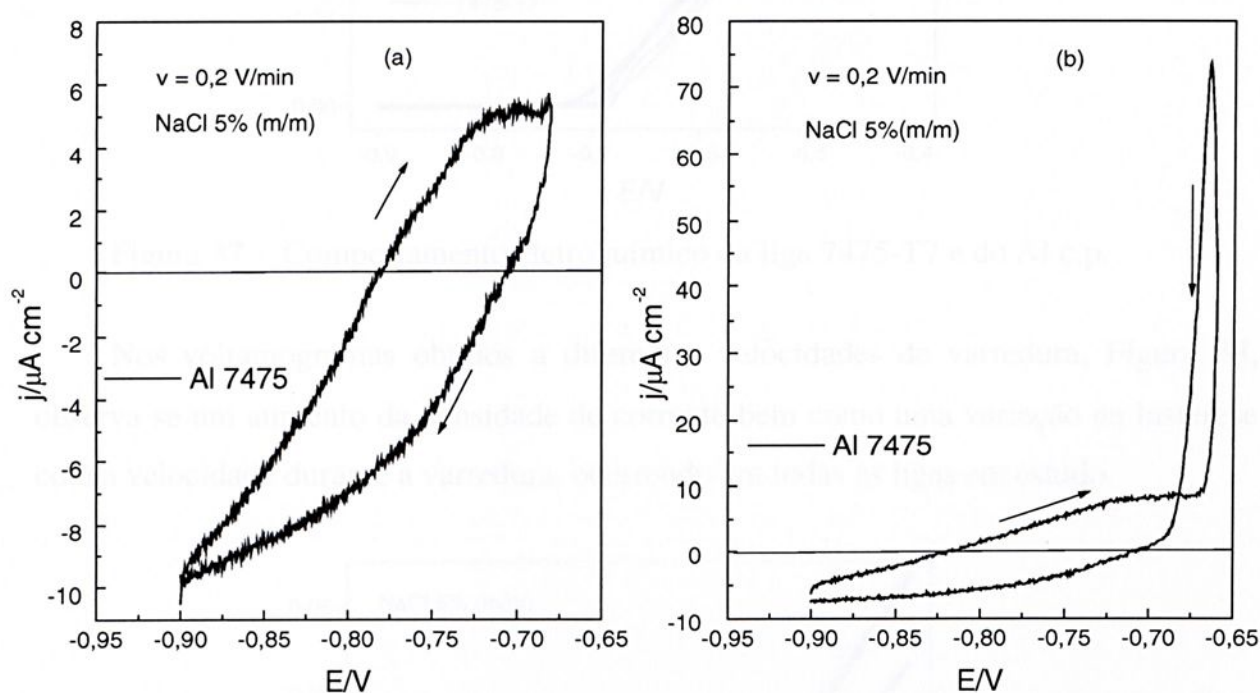


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos exibindo as regiões (a) passivas e (b) passivas e transpassiva em meio aerado.

Como no meio aerado não há evidência da presença de um filme contínuo, então no potencial limite entre a região passiva e transpassiva deve iniciar a oxidação dos componentes menos nobres do substrato. Em soluções desaeradas, se o filme que cobre a superfície apresentar baixa condutividade como o formado sobre o alumínio, então o potencial pode ser associado à ruptura da camada passiva. Durante a varredura em sentido oposto, ocorre uma diminuição da densidade de corrente anódica até alcançar um potencial em que a repassivação parece acontecer. Os voltamogramas obtidos para

todas ligas estudadas apresentaram comportamentos similares ao do alumínio comercialmente puro (Al c.p.) (Figura 37).

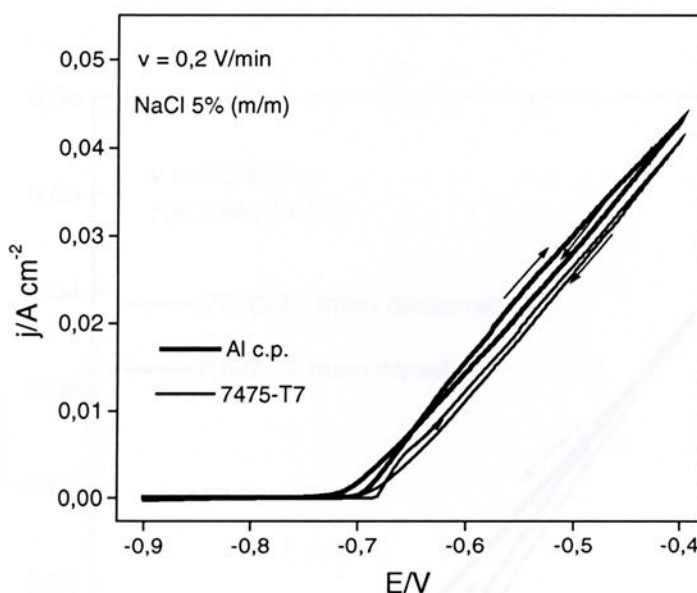


Figura 37 - Comportamento eletroquímico da liga 7475-T7 e do Al c.p.

Nos voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura, Figura 38, observa-se um aumento da densidade de corrente bem como uma variação na histerese com a velocidade durante a varredura, ocorrendo em todas as ligas em estudo.

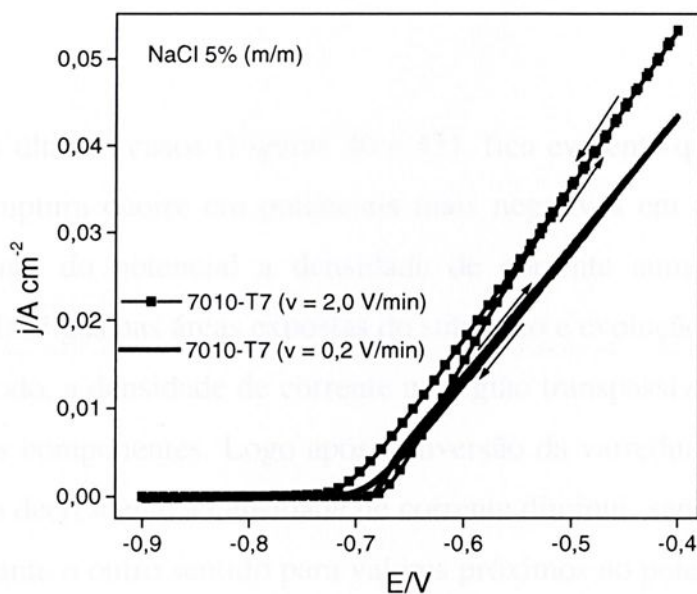


Figura 38 - Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito da velocidade.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para as ligas 7050-T7 (Figura 39) mostram que o desaeramento desloca o potencial de ruptura de $-0,68\text{ V}$ para $-0,65\text{ V}$.

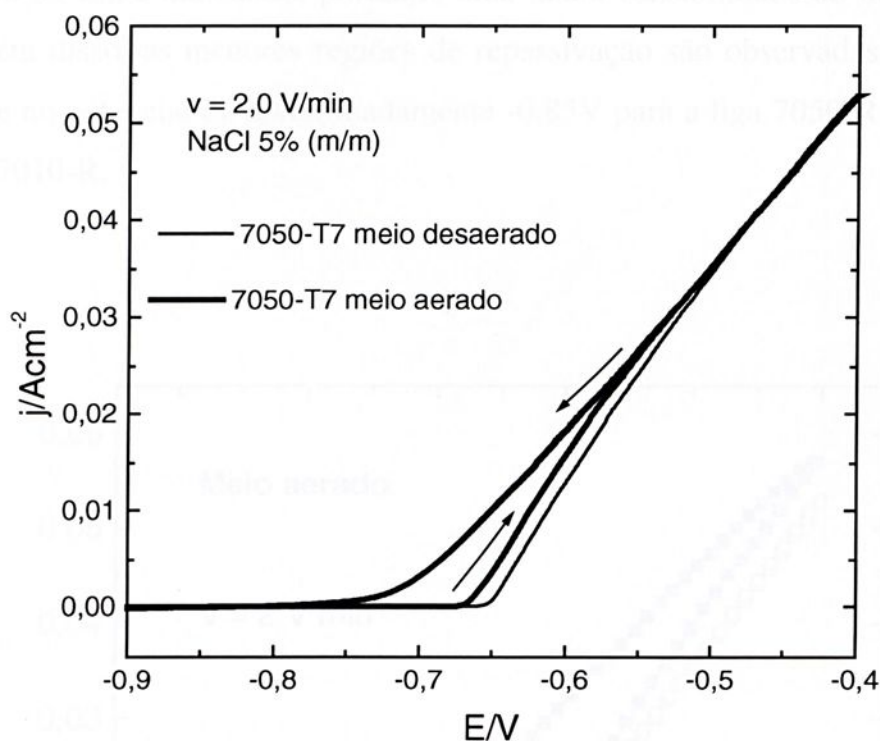


Figura 39 – Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do desaeramento.

Nos dois últimos casos (Figuras 40 e 41) fica evidente que em ligas recozidas o potencial de ruptura ocorre em potenciais mais negativos em relação às outras ligas. Com o aumento do potencial a densidade de corrente aumenta por oxidação dos constituintes das ligas nas áreas expostas do substrato e evolução gasosa.

Deste modo, a densidade de corrente na região transpassiva será a combinação ao menos de duas componentes. Logo após a inversão da varredura, no potencial de $-0,4\text{ V}$, em sentido decrescente a densidade de corrente diminui, sendo maior do que aquela registrada durante o outro sentido para valores próximos ao potencial de ruptura onde a superfície está parcialmente coberta. Para valores de potenciais menores que os potenciais de ruptura a densidade de corrente permanece aproximadamente constante e

a repassivação acontece. Os graus de histerese nas regiões transpassivas podem ser associados à dificuldade de reconstrução do filme.

Entre as ligas recozidas, a liga 7050-R apresenta uma maior dificuldade para reconstrução do filme indicando, portanto, uma maior sensibilidade ao meio contendo cloreto. Além disso, as menores regiões de repassivação são observadas nestas ligas, iniciando-se no potencial de aproximadamente -0,85V para a liga 7050-R e em -0,80V para a liga 7010-R.

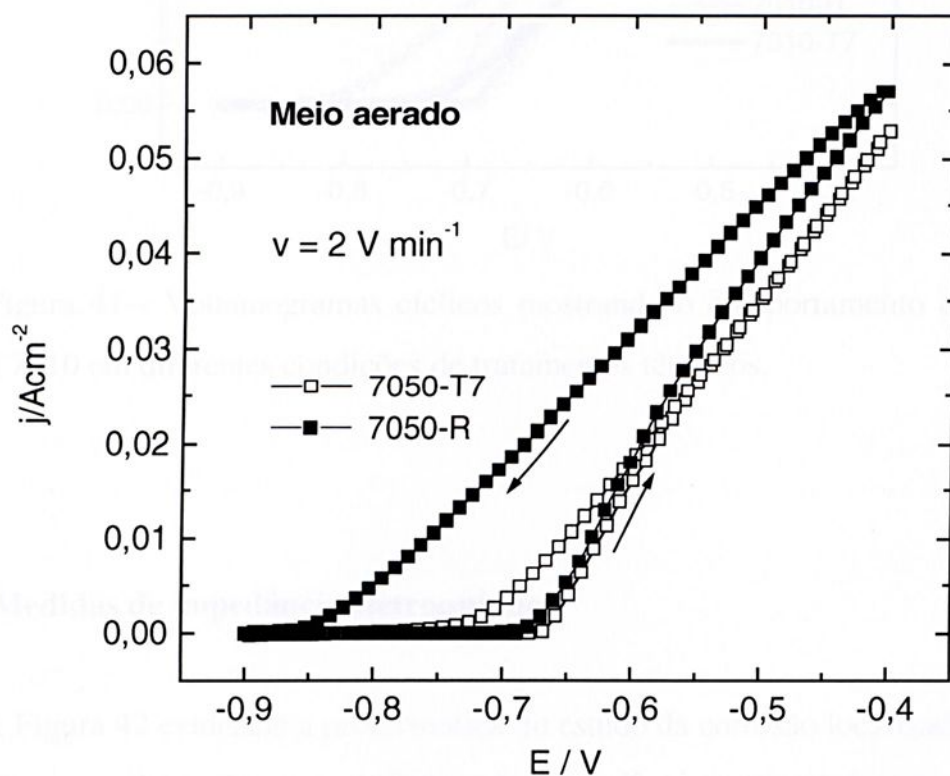


Figura 40 - Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do recozimento

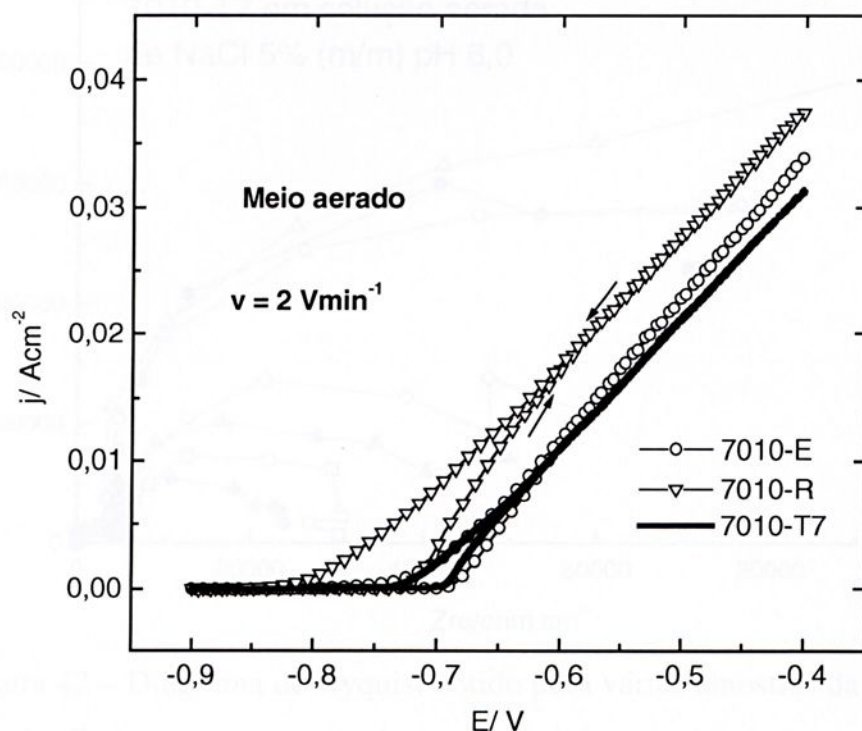


Figura 41 - Voltamogramas cíclicos mostrando o comportamento eletroquímico da liga 7010 em diferentes condições de tratamentos térmicos.

5.4.5 Medidas de impedância eletroquímica

A Figura 42 evidencia a problemática do estudo da corrosão localizada. A falta de repetição e a dispersão nas medidas de impedância, principalmente nas baixas frequências, podem ser atribuídas à natureza evolutiva deste tipo de corrosão, seja em número e/ou tamanho dos pites.

Foram realizadas pelo menos sete medidas para cada tipo de liga. Os resultados mais representativos foram obtidos após realizar um estudo estatístico das medidas experimentais comparando-as entre mesma liga com diferentes tratamentos térmicos e entre diferentes ligas com o mesmo tratamento térmico.

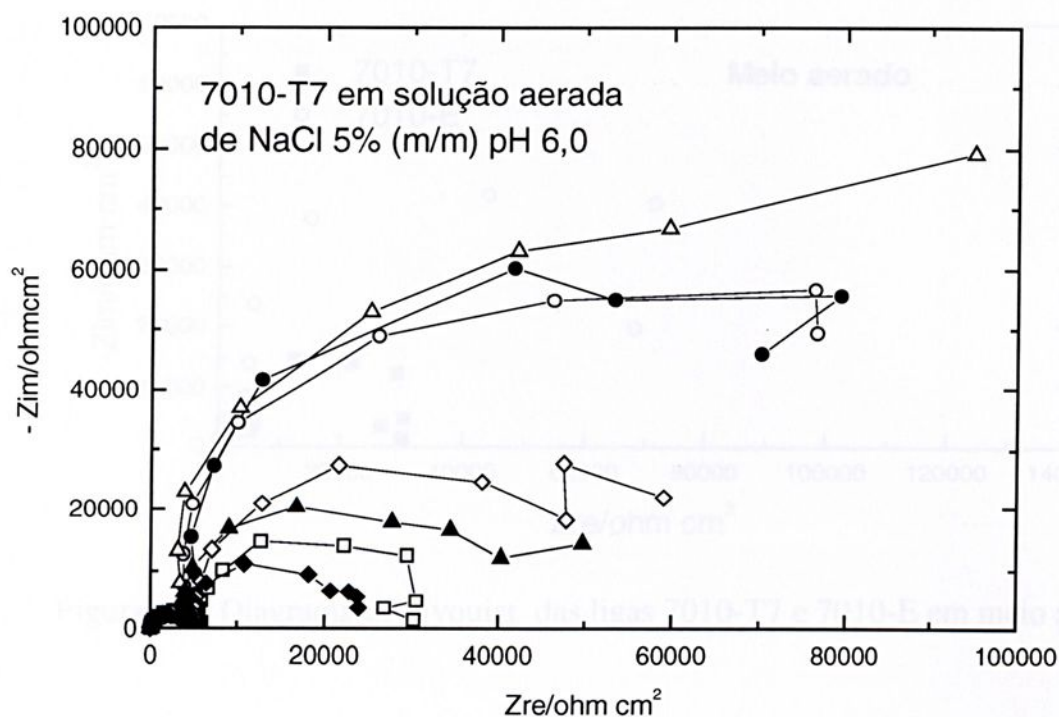


Figura 42 – Diagrama de Nyquist obtido para várias amostras da liga 7010-T7 em meio aerado. Cada curva corresponde a uma medida experimental.

Em meio aerado naturalmente, as ligas nas condições de tratamento térmico estudadas exibiram na representação de Nyquist dois semicírculos distorcidos na faixa de frequência 100 KHz a 4,02 mHz (Figura 43). A impedância no semicírculo nas altas frequências está associada com as características físico-químicas de um filme superficial (MANSFELD et al., 1990). A impedância em outro semicírculo foi relacionada com um mecanismo de difusão finita de oxigênio (BONNEL et al., 1983), que como se mencionou, este processo controla a velocidade de corrosão.

Considerando que para cada sistema de eletrodo as condições hidrodinâmicas do eletrólito são iguais, a magnitude deste semicírculo deve estar vinculada com a impedância devido ao transporte de oxigênio através do filme. Como esta impedância tende a aumentar com a área coberta pelo filme, supõe que isso ocorre nas ligas envelhecidas. Nesse caso os valores de R_p foram 30 000 e 70 000 ohm cm^2 para a liga 7010-T7 e 7010-E, respectivamente.

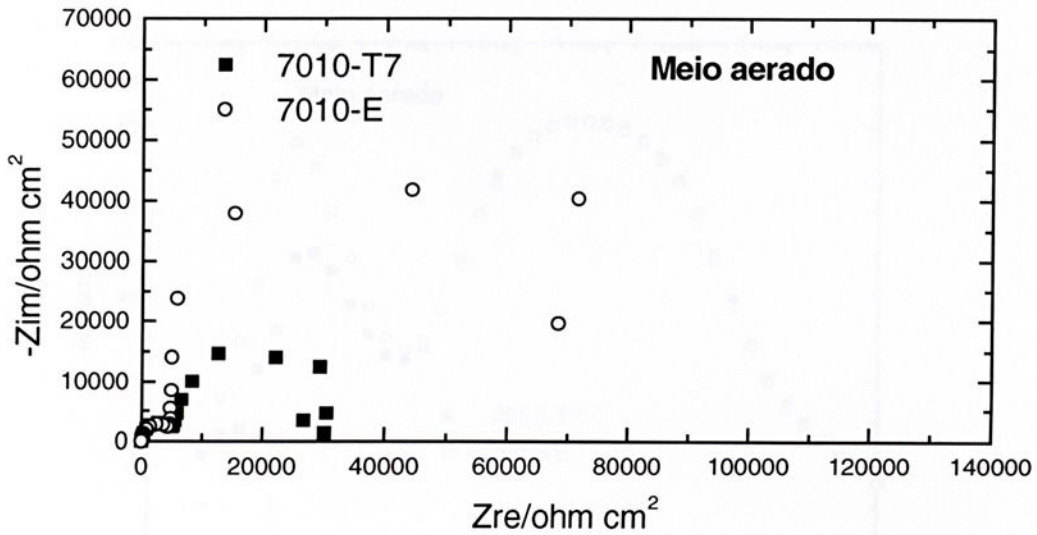


Figura 43 - Diagrama de Nyquist das ligas 7010-T7 e 7010-E em meio aerado.

Um outro tipo de representação destes dados é através do diagrama de Bode, que organiza os dados como módulo da impedância $|Z|$ e a mudança de fase θ , ambos como ordenadas em função da frequência ω . A principal vantagem em relação ao gráfico de Nyquist é que no diagrama de Bode o uso do logaritmo da frequência permite uma ampla visualização dos efeitos resistivos e capacitivos.

Como mostrado na Figura 44, o diagrama de fase de Bode exibe duas constantes de tempo uma nas altas frequências, associada ao comportamento capacitivo do filme e outra nas baixas frequências, originada pelo processo de corrosão que acontece na área descoberta da superfície.

No diagrama de módulo de Bode, Figura 45, o módulo permite determinar a resistência do eletrólito ($\lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z(\omega)|$), que no caso é aproximadamente 9 ohm cm^2 , bem como as diferentes contribuições da resistência de polarização ($\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(\omega)|$). Nota-se que a baixas frequências a liga envelhecida apresenta maior módulo de impedância ($R_p = 70\,000 \text{ ohm cm}^2$) que a liga 7010-T7 ($R_p = 30\,000 \text{ ohm cm}^2$). Neste caso a liga 7010-E apresenta maior resistência à corrosão em meio salino, fato que se pode deduzir também das curvas de polarização potenciodinâmica.

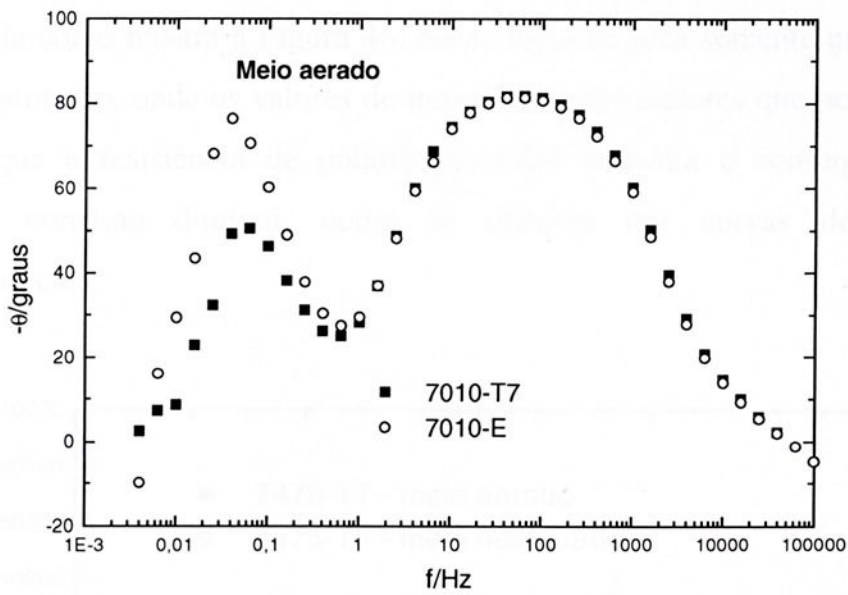


Figura 44 – Diagramas de Bode em fase para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado.

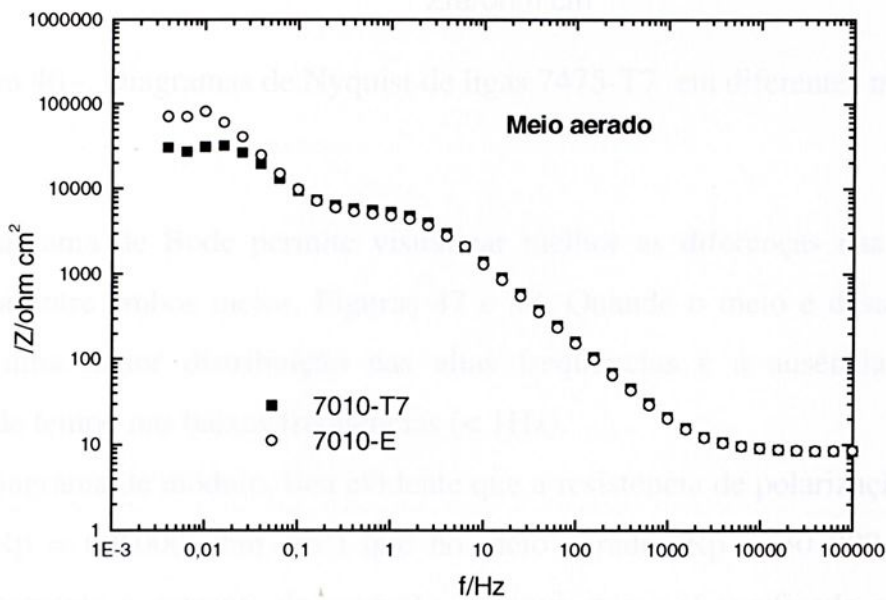


Figura 45 – Diagramas de Bode em módulo para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado.

O desaeramento provoca uma mudança no mecanismo da corrosão e na resposta de impedância como mostra a Figura 46. Neste meio se nota somente um semicírculo levemente distorcido, onde os valores de impedância são maiores que no meio aerado. Verifica-se que a resistência de polarização (R_p) aumenta e conseqüentemente a corrente de corrosão diminui, como se observa nas curvas de polarização potenciodinâmica.

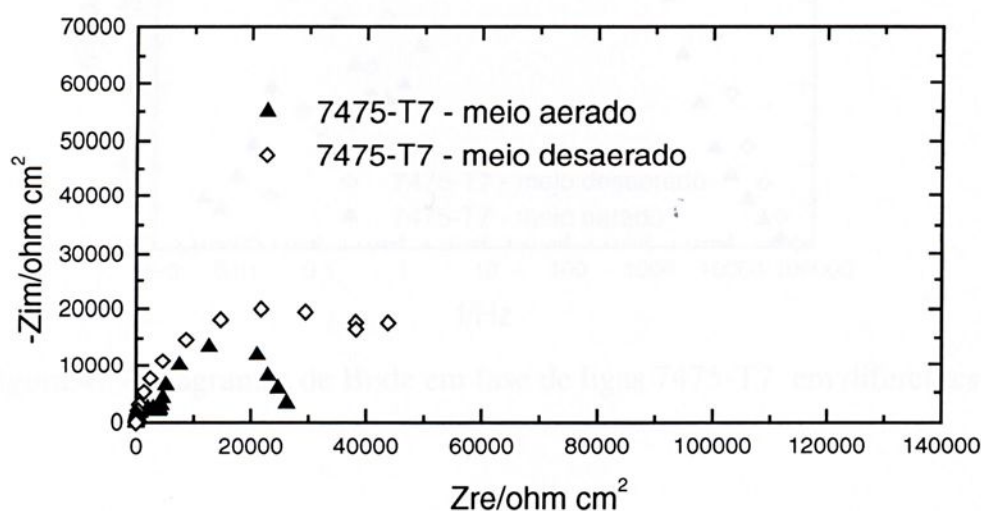


Figura 46 - Diagramas de Nyquist de ligas 7475-T7 em diferentes meios.

O diagrama de Bode permite visualizar melhor as diferenças nas respostas de impedância entre ambos meios, Figuras 47 e 48. Quando o meio é desaerado, a fase apresenta uma maior distribuição nas altas frequências e a ausência da segunda constante de tempo nas baixas frequências ($< 1\text{ Hz}$).

No diagrama de módulo, fica evidente que a resistência de polarização neste meio é maior ($R_p = 60\,000\text{ ohm cm}^2$) que no meio aerado ($R_p = 30\,000\text{ ohm cm}^2$) e conseqüentemente a corrente de corrosão diminui, como já verificado nas curvas de polarização potenciodinâmica. Além disso, as capacitâncias deduzidas a partir da relação $|Z| = \frac{1}{C}$ na $f = 0,158\text{ Hz}$ e por extrapolação da reta de inclinação -1 são bem maiores no meio aerado. Sendo encontrados os valores de 1×10^{-5} ($11\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) e 2×10^{-5} ($20\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$), para os meios desaerado e aerado, respectivamente. O valor da

capacitância é inversamente proporcional à espessura do filme e aumenta com a área exposta da liga e a rugosidade que ela apresenta.

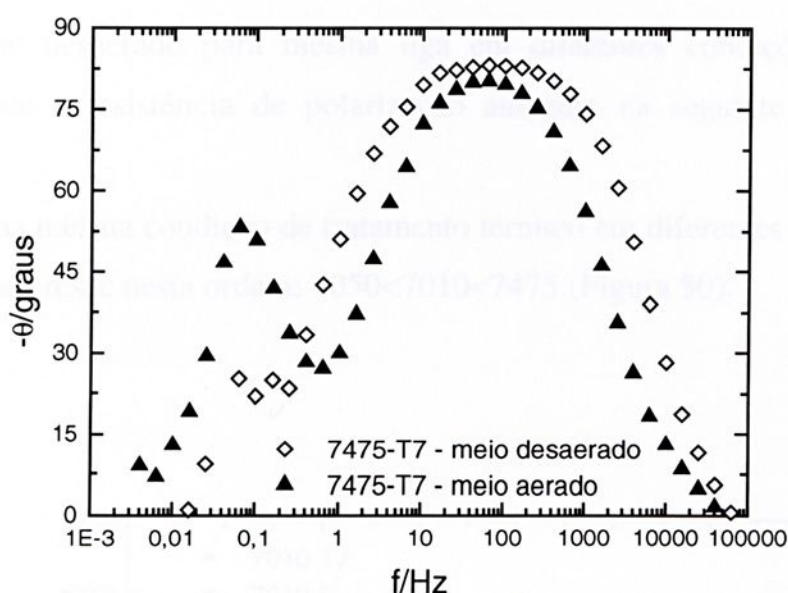


Figura 47 - Diagramas de Bode em fase de ligas 7475-T7 em diferentes meios.

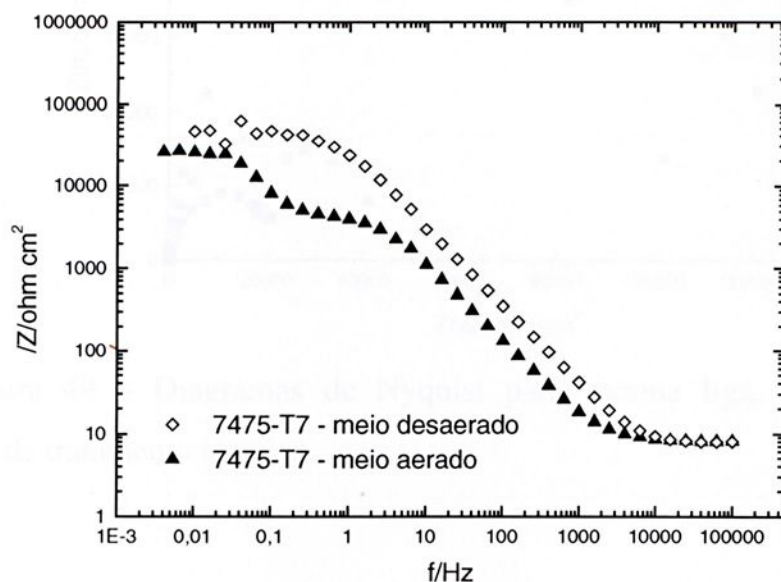


Figura 48 - Diagramas de Bode em módulo de ligas 7475-T7 em diferentes meios.

Nota-se nos diagramas de Nyquist, Figuras 49 e 50, a presença de um semicírculo capacitivo que pode ser associado com a existência de um filme comparativamente mais protetor que aquele formado no meio aerado. Este filme pode ser simples ou

duplo, contínuo ou com pequena descontinuidade devido aos poros (JUTTNER, 1990; MANSFELD; HONG, 1988). Todas estas características ainda continuam sendo estudadas.

No meio desaerado para mesma liga em diferentes condições de tratamento observa-se que a resistência de polarização aumenta na seguinte ordem: $R < T7 < E$ (Figura 49).

Para uma mesma condição de tratamento térmico em diferentes ligas a resistência de polarização cresce nesta ordem: $7050 < 7010 < 7475$ (Figura 50).

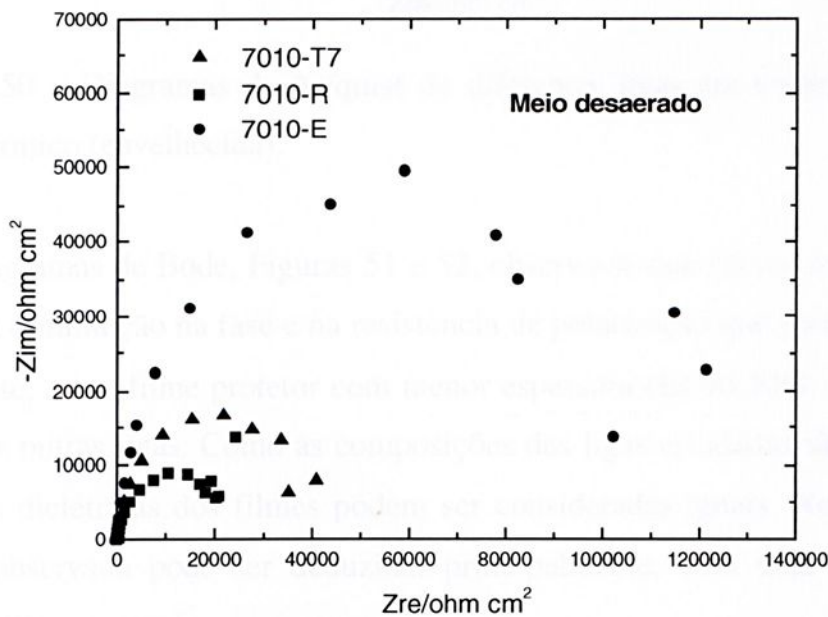


Figura 49 – Diagramas de Nyquist para mesma liga, 7010, em diferentes condições de tratamento térmico.

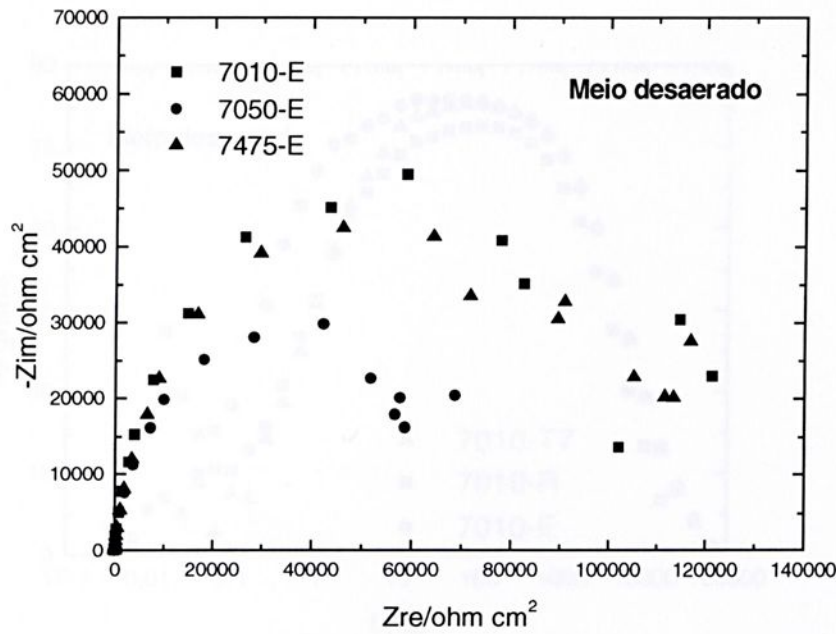


Figura 50 – Diagramas de Nyquist de diferentes ligas em mesma condição de tratamento térmico (envelhecida).

Nos diagramas de Bode, Figuras 51 e 52, observa-se que ocorre na liga recozida, 7010-R, uma diminuição na fase e na resistência de polarização que pode ser atribuída, principalmente, a um filme protetor com menor espessura (BURLEIG; SMITH, 1991) em relação às outras ligas. Como as composições das ligas estudadas são semelhantes, as constantes dielétricas dos filmes podem ser consideradas iguais. Neste contexto, a diminuição observada pode ser deduzida, principalmente, com uma diminuição de espessura do filme protetor.

Os valores de resistência de polarização foram 20 000, 40 000 e 100 000 ohm cm^2 para as ligas 7010-R, 7010-T7 e 7010-E, respectivamente (Figura 53).

A resistência de polarização, principalmente, determinada pela resistência desse filme muda mais significativamente para uma mesma liga em diferentes condições de tratamento térmico do que para diferentes ligas numa mesma condição de tratamento térmico.

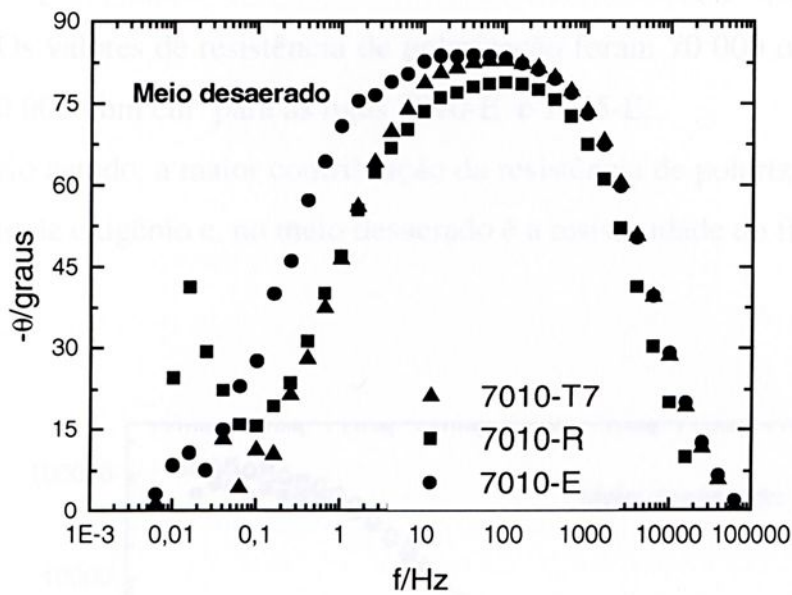


Figura 51 – Diagramas de Bode em fase da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.

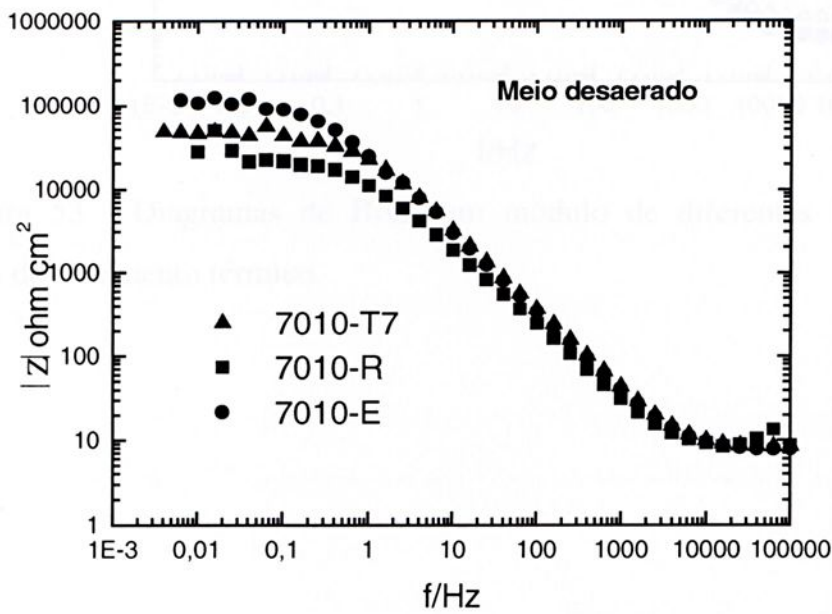


Figura 52 – Diagramas de Bode em módulo da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico.

No meio desaerado, as ligas envelhecidas resultaram ser bem mais resistentes à corrosão, em particular a 7010-E e a 7475-E, como mostra o diagrama de Bode da Figura 53. Os valores de resistência de polarização foram 70 000 ohm cm² para a liga 7050-E, 100 000 ohm cm² para as ligas 7010-E e 7475-E.

No meio aerado, a maior contribuição da resistência de polarização é a resistência do transporte de oxigênio e, no meio desaerado é a resistividade do filme.

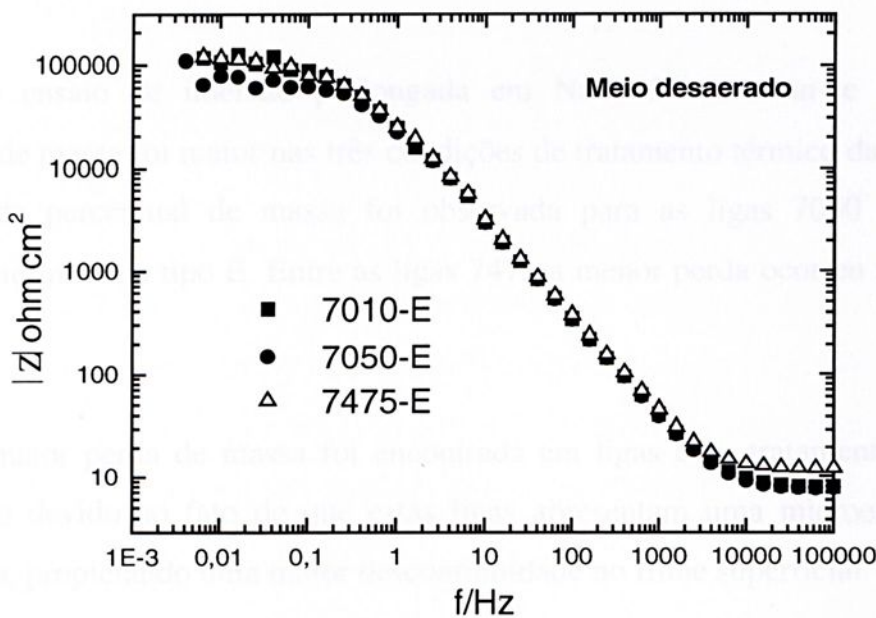


Figura 53 - Diagramas de Bode em módulo de diferentes ligas em mesmas condições de tratamento térmico.

CONCLUSÕES

Encontrou-se a partir das análises metalográficas com auxílio de MO, MEV e EDS realizados em amostras como recebidas (T7), recozidas (R) e envelhecidas (E), partículas grosseiras constituídas por Al:Cu:Fe e um maior número de partículas pequenas distribuídas na matriz das ligas recozidas situando-se, preferencialmente, nos contornos de grão.

Do ensaio de imersão prolongada em NaCl 5% conclui-se que a perda percentual de massa foi maior nas três condições de tratamento térmico da liga 7050. A menor perda percentual de massa foi observada para as ligas 7050 e 7010 com tratamento térmico do tipo E. Entre as ligas 7475 a menor perda ocorreu na liga 7475-T7.

A maior perda de massa foi encontrada em ligas com tratamento térmico de recozimento devido ao fato de que estas ligas apresentam uma microestrutura mais heterogênea, propiciando uma maior descontinuidade no filme superficial.

A redução percentual de dureza Rockwell-A, medida antes e após imersão das amostras, foi maior nas ligas recozidas, mas com exceção da liga 7010.

De acordo com os valores obtidos de potenciais de estabilização aparente em meio aerado, as ligas T7 apresentam um comportamento mais nobre que as ligas recozidas.

Com relação às curvas de polarização potenciodinâmica, em meio aerado as ligas envelhecidas apresentaram densidade de corrente limite de redução de oxigênio ligeiramente menor que as demais ligas, portanto, a velocidade de corrosão será menor nestas ligas apresentando uma maior resistência ao meio contendo cloreto. Chega-se aos mesmos resultados quando se faz o desaeramento da solução.



REFERÊNCIAS

Em soluções desaeradas um filme contínuo está presente e a velocidade de corrosão está determinada pela velocidade de dissolução deste filme. No meio aerado a velocidade de corrosão está determinada pela difusão de oxigênio através do eletrólito e do filme.

Nos voltamogramas cíclicos os valores de potenciais de ruptura foram mais negativos para as ligas recozidas, as quais também apresentaram uma maior dificuldade para reconstrução do filme.

Os maiores valores de resistência de polarização foram encontrados em ligas envelhecidas e os menores em ligas recozidas, em ambos os meios estudados. As características físico-químicas do filme (estabilidade, espessura e porosidade) e o meio determinam a resposta de impedância eletroquímica. Em geral, uma diminuição na espessura ou um aumento na porosidade do filme tendem a diminuir a fase e o módulo de impedância. As resistências de polarização das ligas estudadas em meio aerado ou desaerado são mais dependentes do tipo de tratamento térmico que da liga.

REFERÊNCIAS

ABAL: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO: **Perfil da indústria brasileira do alumínio**. Disponível em <<http://www.abal.org.br/numeros/index.cfm?frame=numeros>>. Acesso em: 24 jul.2002.

AIRSAFE. Disponível em <<http://www.airsafe>>. Acesso em 04 jun. 2002.

ALVAREZ, A. Corrosion on aircrafts in marine-tropical environments: a technical analysis. **Coating & Linings**, Moscow, p. 33-38, may. 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: standard practice for operating salt spray (Fog) Apparatus. Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 137**: method for measurement of weight of coating on anodically coated aluminum. Philadelphia, 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 18**: test methods for Rockwell hardness and Rockwell superficial hardness of metallic materials. Philadelphia, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1995.

ARCHAMBAULT, P.; MOREAUX, F.; BECK, G. Recent understanding of solid solution decomposition on quenching and its influence on precipitation during aging (7075 alloy). In: **Aluminum alloys – their physical and mechanical properties**, Chartottesville, Virgine, 1986. v. I, p. 589 – 601.

ASM Handbook: **Corrosion**, 9 ed. Ohio: ASM, 1987. v. 13, 1414p.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-6834**: alumínio e suas ligas – classificação. Rio de Janeiro, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-6835**: alumínio e suas ligas – têmperas – classificação. Rio de Janeiro, 1981.

BALDUCCI, I. et al. Estudo comparativo da influência do pH na corrosão das ligas Al (2024), Al (7010) e Al (7050) em NaCl. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 21º, CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 5ª., 2001, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABRACO, 2001. v.1.

BALDUCCI, I. et al. Estudo da corrosão de ligas 7XXX-T7 em meio salino. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas, v.21, n.1, p.25-29, jun. 2001.

BONNEL, A. et al. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solution by impedance techniques. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.130, n.4, p.753-761.1983.

BUCHHEIT, R.G.; BOGER, R.K. **Cu redistribution and surface enrichment due to dissolution of Al-Cu alloys**. NACE Topical research symposium proceedings, NACE, p.265, ed. J. R. Scully and G S. Frankel, March 2001. Disponível em: < <http://mse.eng.ohio-state.edu/~frankel/rg03.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2002.

BURLEIG, T. D.; SMITH, A T. J. A simple impedance spectra method to measure the thickness of nonporous anodic oxides on aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.138, n.8, p. L34- L35, aug. 1991.

CABOT, P.L. et al. EIS study of heat-treated Al-Zn-Mg alloys in the passive and transpassive potential regions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.40, n.4, p.447 - 454, mar. 1995.

CABOT, P.L. et al. Electrochemical corrosion and microstructure of structural Al-Zn-Mg alloys. In:___ **Current Topics In Electrochemistry**, India, Research Trends, 1994. v. 3. p.1-40.

CABOT, P.L. et al. Influence of the heat treatment in the electrochemical corrosion of Al-Zn-Mg alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 22, n. 6, p. 541-552, jun. 1992.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley& Sons, 2000. 871p.

CARAHHER, S.K.; POLMEAR, I.J; RINGER, S.P. Effects of Cu and Ag on precipitation in Al-4Zn-3Mg (wt %). In: **Proc. Intl. Conf. Aluminium Alloys (ICAA6)**, 6th, July 5-10, 1988, T. Sato, S. kumai, T. kobayashi, and Y. Murakami, eds. Toyohashi, Japan, Japan Institute for Light Metals, Tokyo, Vol. 2, p. 739-744, 1988 apud RINGER, S.P.; HONO, K. Microstructural evolution and age hardening in aluminum alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies. *Materials Characterization*, New York, v. 44, n 1-2, p. 101-131, jan-fev. 2000.

CARBONNI, P. et al. Degradation behavior of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminum in different aqueous media. **Journal of applied electrochemistry**, London, v.27, p.1135-1142. 1997.

CORROSION CONTROL: Using wrought aluminum alloys in severe chemical applications. Disponível em: <<http://www.chemicalprocessing.com>>. Acesso em: 22 jan. 2002.

DESCHAMPS, A.; BRÉCHET, Y. Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al-Zn-Mg- (Zr) alloy. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v.251, n.1 – 2, p. 200-207, aug. 1988.

DUTRA, C. A. M et al. Correlação entre microestrutura e corrosão da liga 2024-T351. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**. No prelo.

DUTRA, C. A M.; CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z. Análise metalográfica de ligas de alumínio antes e após ensaios de corrosão por imersão em meio salino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 20º., SEMINÁRIO DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS, 2º, 2000, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2000. p. R025.

DUTRA, C.A M. et al. Efeito do nitrato e nitrito na corrosão de ligas de alumínio 2024 e 7050 em soluções de Al (7050) em soluções de NaCl. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10º., 2002, São Paulo. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002. p.139-146.

DUTRA, C.A M. et al. Estudo da corrosão das ligas Al (2024) e Al (7050) em solução de NaCl contendo nitrato e nitrito a diferentes pHs. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 21º., CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 5ª., 2001, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABRACO, 2001. v.1.

ENGDAHL, T. et al. Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments. **Materials Science and Engineering A** Lausanne, v. 327, n.1, p.59-64, apr. 2002.

FERRAGUT, R.; SOMOZA, A.; TOLLEY A. Microestrutural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing. **Acta materialia**, Oxford, v. 47, n.17, p. 4355 - 4364, nov. 1999.

FONTANA, M.G.; STAEHLE, M.G. **Advances in corrosion science and technology**. New York: Plenum Press, 1972. v. 2. 337p.



GARRIDO, J. A. et al. Voltammetric study of the localized corrosion of Al-Zn-Mg alloys containing Cr and Nb in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 41, n. 13, p 1933-1946, aug. 1996.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. 183p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Editora S. A, 1996. 345p.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, Oxford, v. 42, p 105-125, 2000.

GUIMARÃES, V. A **Estudo Comparativo da deformação a frio sobre as propriedades mecânicas de uma liga de alumínio do tipo 7475 - T761**. 1994. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

HATCH, J.E. **Aluminum: Properties and physical metallurgy**. Ohio: American Society for Metals, 1984. 424p.

JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes in inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 35, n. 10, p.1501-1508, oct. 1990.

MANSFELD, F. et al. Pitting and passivation of Al-alloys and Al-based metal matrix composites. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.137. n.1, p.78-82, jan. 1990.



MANSFELD, F.; HONG, H. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.135, n.5, p.1171-1172, may. 1988.

MARCUS, P.; OUDAR, J. **Corrosion mechanisms in theory and practice**. New York: Marcel Dekkers, 1995. 641p.

MAZZOLANI, F.M. **Aluminium alloy structures**, 2nd ed. London: E & FN Spon, 1995. 693 p.

NAKAZATO, R. Z. et al. A metallurgical study of aluminium alloys used as Aircraft components. **Practical Metallography**. Munchen, v. 38 n. 2, p 74-87, feb. 2001.

NAKAZATO, R. Z. et al. Qualitative and quantitative characterization of aluminum alloys after corrosion testing. **Practical Metallography**, Munchen, v. 38, n.6, p.301-313, jan. 2001.

PADILHA, A F. Encruamento, recuperação, recristalização e textura do alumínio e suas ligas. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10^o., 2002, São Paulo **Anais...**São Paulo: 2002. p. 493-521

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v. 2, paginação irregular.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, v. 1, 280 p.

PUIGGALI, M. et al. Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Corrosion Science**, Oxford, v.40, n. 4-5, p. 805 – 819, apr – may. 1998.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, 1988, 339p.

REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. Tradução de Antonio Carlos Gomes et al. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 776p.

RINGER, S. P.; HONO K.. Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies. **Materials Characterization**, New York, 44, n.1-2, p.101- 131, jan. – feb. (2000).

SILCOCK, J.M; HEAL, T.J.; HARDY, H.K. **Jornal of the Institute of Metals**, 1953-1954 apud HATCH, J. E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984. 424p.

SMIALOWSKA, Z. S. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion science**, Oxford, v.41, p.1743-1767.1999.

SRINIVASAN, H.S; MITAL, C. K. Studies on the passivation behavior of Al-Zn-Mg alloy in chloride solutions containing some anions and cations using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.39, n. 17, p. 2633 – 2637, dec.1994.

STARKE, E. A Jr.; STALEY J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress Aerospace Sciences**, v. 32, p. 132-172. 1996.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1988. 245p.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. Tradução de Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Edgard Blucher, 1970. 420p.

WEI, R. P.; LIAO, C. M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Wassendale, v. 29, n.4, p. 1153-1160, apr. 1988.

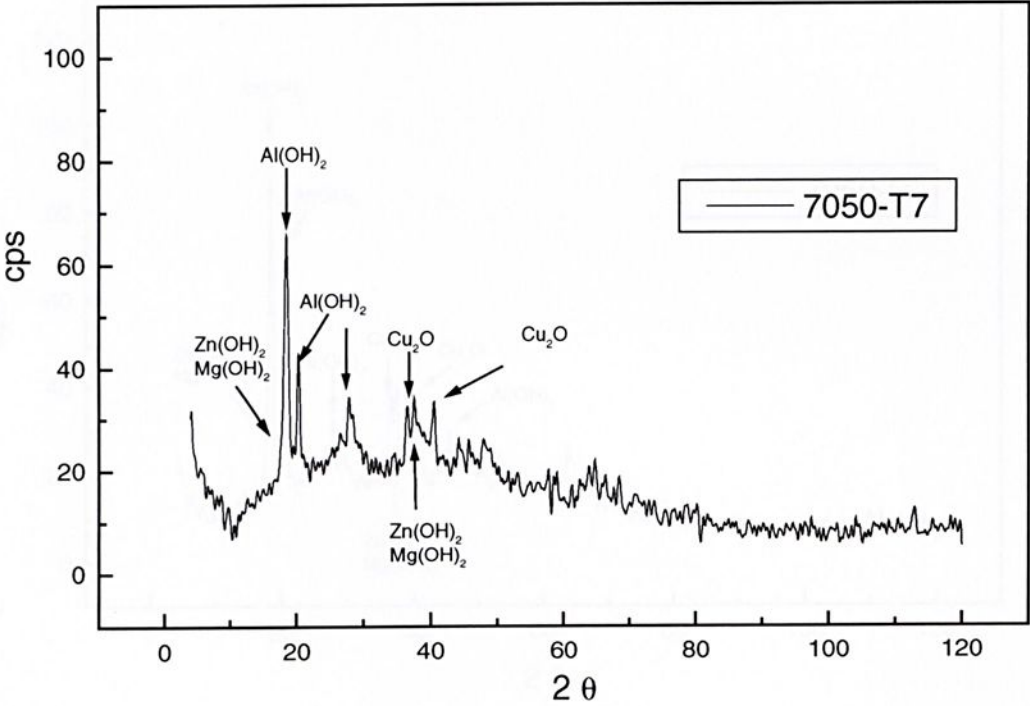


PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

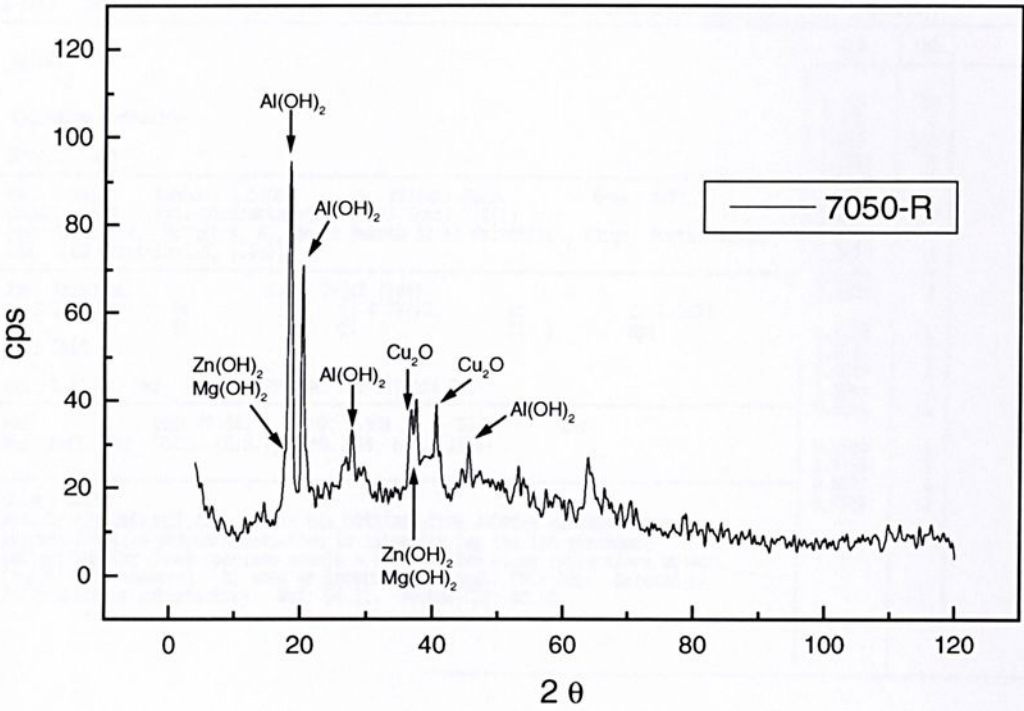
- ❖ Dar continuidade ao estudo de impedância eletroquímica, realizando a simulação de circuito equivalente dos dados experimentais.
- ❖ Estudar o comportamento eletroquímico das ligas de alumínio de alta resistência endurecidas por precipitação e por deformação.
- ❖ Estudar o efeito da temperatura de solubilização da liga 7475-T7 na resistência à corrosão em meio salino.



ANEXO A – Difratoograma de raios-X obtido para a liga 7050-T7



ANEXO B – Difratoograma de raios-X obtido para a liga 7050-R



ANEXO C – Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$

44-1482 DELETED		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996		PDF-2 Sets 1-46 database		Quality: *		
Mg(OH) 2 Magnesium Hydroxide Brucite, syn				d Å	Int.	h k l		
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff. Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/Icor: 2.8(1) Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, [1992]				4.785	53	0	0	1
				2.722	6	1	0	0
				2.367	100	1	0	1
				1.7963	29	1	0	2
				1.5723	33	1	1	0
Sys: Hexagonal S.G.: P-3m1 (164) a: 3.1442(7) b: c: 4.777(2) A: C: 1.5193 A: B: C: 3: 1 mp: Ref: Ibid.				1.4931	13	1	1	1
				1.3737	7	1	0	3
				1.3619	3	2	0	0
				1.3094	7	2	0	1
				1.1828	4	2	0	2
Dx: 2.37 Dm: SS/FOM: F19-51(.014,26)				1.1188	1	1	1	3
				1.0936	1	1	0	4
				1.0349	1	2	0	3
				1.0061	3	2	1	1
				0.9554	<1	0	0	5
ea: uwB: f1.561 ey: 1.581 Sign: + 2V: Ref: Matl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 30 (1956)				0.9509	1	1	1	4
				0.9453	3	2	1	2
				0.9077	2	3	0	0
				0.8918	<1	3	0	1
				Color: white Peak height intensities. Sample was obtained from Johnson Matthey Company. Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest reflections for three specimen mounts = 1.9%. A few minor reflections of MgO (4-829) were observed. Si used as internal standard. PSC: MP5. Deleted by 7-239 which is satisfactory. Wt: 58.32. Volume[CD]: 40.90.				
Strong lines: 2.37/1 4.79/5 1.57/3 1.80/3 1.49/1 1.37/1 1.31/1 2.72/1								

ANEXO D – Ficha do banco de dados (ICDD) para o Cu_2O

5- 667 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database				Quality: *		
				d Å	Int.	h k l
Cu ₂ O				3.02	9	1 1 0
Copper Oxide				2.465	100	1 1 1
Cuprite, syn				2.135	37	2 0 0
				1.743	1	2 1 1
				1.510	27	2 2 0
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:				[1.3502]	1	3 1 0
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:				1.2870	17	3 1 1
Ref: Swanson, Puyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 23 (1953)				1.2330	4	2 2 2
				1.0674	2	4 0 0
Svs: Cubic S.G.: Pn3m (224)				0.9795	4	3 3 1
a: 4.2696 b: c: A: C:				0.9548	1	4 2 0
A: B: C: Z: 2 mp:				0.8715	1	4 2 2
Ref: Ibid.				0.8216	3	5 1 1
Dx: 6.11 Dm: SS/TCM: F13=56(.012,20)						
ea: nwB: ey: Sign: 2V:						
Ref:						
Color: Violet-red						
X-ray pattern at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA by						
sintering CuCl and Na2CO3 at -800 C, then leaching with water and drying.						
Spectroscopic analysis: <1% Ca, Si; <0.1% Al, Mg; <0.01% Ag, B, Ba, Fe, Ti;						
<0.001% Mn, Pb, Sn. Opaque mineral optical data on specimen from Liskeard,						
Cornwall, England, UK. Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North						
Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid						
(1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional						
weak reflection [indicated by brackets] was observed. Ag20 type. PSC: cP6.						
Mat: 143.09. Volume[CD]: 77.83.						
Strong lines: 2.47/1 2.14/4 1.51/3 1.29/2 3.02/1 1.21/1 0.98/1 0.95/1						

ANEXO E – Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Al}(\text{OH})_3$

33-13

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: i

		d Å	Int.	h k l	
$\text{Al}(\text{OH})_3$					
Aluminum Hydroxide		4.8486	100	0 0 2	
Gibbsite, syn		4.3711	70	1 1 0	
		4.3187	50	2 0 0	
		3.3590	17	2 0 -2	
		3.3122	30	1 1 -2	
Rad: CuKα					
Lambda: 1.54060					
Filter:					
d-sp: Diff.					
Cutoff:					
Int: Diffractometer		3.1829	25	1 1 2	
I/I ₀ : 1.0		3.1054	13	1 0 -3	
Ref: Cisar, A., Poulsen, K., Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA, ICDD		2.4658	25	3 1 -1	
Grant-In-Aid, (1979)		2.4522	40	0 2 1	
Sys: Monoclinic		2.4224	15	0 0 4	
S.G.: P2 ₁ /n (14)					
a: 8.6552					
b: 5.0722					
c: 9.7161					
A: 9					
C: mp:					
Ref: Ibid.		2.3851	55	3 1 1	
		2.3471	4	1 2 1	
		2.2899	15	3 1 -2	
Dx: 2.44		2.2464	20	0 2 2	
Dy: 2.40		2.1924	2	1 2 -2	
SS/TOM: F30=10(.025,113)					
ea: 1.577					
maB: 1.577					
ey: 1.595					
Sigm: 27: 0 deg.					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 663 (1944)		2.1647	27	3 1 2	
		2.0845	4	1 1 4	
		2.0489	40	3 1 -3	
		2.0234	3	2 2 -2	
		1.9944	28	0 2 3	
Color: White		1.9637	6	1 2 -3, 2 2 2	
Sample of reagent grade chemical from Matheson, Coleman, and Bell. Optical		1.9200	15	1 2 3c	
data on artificial material; measured density on crystals. C.D. Cell: a=9.716,		1.8042	30	3 2 -2	
b=5.072, c=8.655, beta=94.61, a/b=1.9156, c/b=1.7064. Si used as internal		1.7517	30	0 2 4	
standard. PSC: mP56. To replace 1-263, 1-254, 1-255, 1-266, 7-324 and 12-460		1.7365	4	1 2 -4	
and validated by calculated pattern 29-41. Wgt: 78.00. Volume[CD]: 425.17.					

d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l		
1.6974	4	1	2	4	1.4115	19	3	3	-2	1.2116	7	1	4	2
1.6845	30	3	1	4	1.4021	13	3	1	-5	1.1791	4	1	1	-8
1.6576	9	1	3	0, 2	1.3808	6	3	3	2	1.1452	4	6	2	-4
1.5926	7	4	1	-4	1.3620	10	0	2	-5	1.0933	3	4	4	0
1.5865	7	3	1	-5	1.3311	7	1	2	6	1.0826	4	6	3	-2
1.5739	8	5	0	-3, 2	1.3247	4	2	2	-5					
1.5525	3	2	0	-6	1.2999	3	4	1	-5					
1.4846	4	2	1	-6, 2	1.2316	3	6	2	-2					
1.4577	30	3	2	4, 3	1.2267	2	3	3	4					
1.4405	18	4	1	-5	1.2160	6	4	2	5, 2					

ANEXO F – Ficha do banco de dados (ICDD) para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$

24-1444				JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database		Quality:	
beta-Zn(OH) ₂ Zinc Hydroxide				d Å	Int.	h k l	
				4.69	100	0 0 1	
				2.73	25	1 0 0	
				2.35	60	0 0 2	
				2.31	14		
				1.77	50	1 0 2	
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp: D.S. -114.6				1.59	14	1 1 0	
Cutoff: Int: I/Iccr:				1.50	16	1 1 1	
Ref: Baneyeva, Popova, Geochem. Int., 6 807 (1969)				1.38	6	2 0 0	
				1.32	8	1 1 2	
				1.19	10	2 0 2	
Sys: Hexagonal S.G.: P-3m1 (164)							
a: 3.192 b: c: 4.65 A: 1 C: 1.4568							
Ref: Ibid. B: C: Z: 1 mp:				1.07	6	1 0 4	
				1.03	4	2 0 3	
				1.01	8		
Dx: 3.960 Dn: 4.000 SS/FCM: F12=2(.269,20)				0.951	6	2 1 2	
ea: naB: ay: Sign: 2V:							
Ref:							
O assigned because of poor relation between cell and "d's". Pattern taken at 110-120 kbars, 400 C. High pressure and temperature polymorph of alpha-zinc Hydroxide. Previous cell was a=3.194, c=4.714. Cd12 type. PSC: hP5. Volume[CD]: 41.03.							
Strong lines: 4.69/Y 2.35/6 1.77/5 2.73/3 1.50/2 2.31/1 1.59/1 1.19/1							

