


Estudo do comportamento eletroquímico de uma liga Al-Cu-Li

The electrochemical behavior of an Al-Cu-Li alloy

João Victor de S. Araujo¹ , Rejane Maria Pereira da Silva¹,
Bárbara Victoria Gonçalves de Viveiros¹, Rafael Emil Klumpp¹, Isolda Costa¹

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, São Paulo, SP, Brasil.

e-mail: jvaraujo@usp.br, rejanep2silva@gmail.com, barbaravictoriaviveiros@gmail.com, rafahemil@hotmail.com, icosta@ipen.br

RESUMO

Ligas Al-Cu-Li têm apresentado vantagens em relação às ligas Al-Cu-Mg convencionais usadas na indústria aeroespacial devido às suas propriedades, como alta resistência à fadiga e baixa densidade. As propriedades mecânicas destas ligas dependem de sua microestrutura. Neste trabalho, a atividade eletroquímica associada à microestrutura e comportamento à corrosão da liga Al-Cu-Li 2198-T8 foi investigada por testes eletroquímicos e ensaios de imersão em soluções contendo íons cloreto (Cl⁻). Os resultados obtidos mostraram que o comportamento eletroquímico e a susceptibilidade à corrosão desta liga são fortemente influenciados pela fase T1(Al₂CuLi), a qual é a principal responsável pelo endurecimento da mesma. Foi observado ainda que esta fase é eletroquimicamente mais ativa do que a matriz de alumínio e, quando exposta ao meio corrosivo, resulta em corrosão localizada severa (CLS), devido ao ataque cristalográfico. Nestas regiões foi observada intensa acidificação, principalmente dentro dos pites, resultando na evolução de gás hidrogênio, o que foi confirmado pelos ensaios de visualização em gel. Os resultados obtidos por técnicas eletroquímicas globais e técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) confirmaram as observações dos ensaios de imersão e de visualização em gel.

Palavras-chave: Ligas Al-Cu-Li; Microestrutura; Corrosão localizada severa (CLS); Técnica de Varredura do Eletrodo Vibratório (SVET).

ABSTRACT

Al-Cu-Li alloys present interesting advantages over conventional Al-Cu-Mg alloys used in the aerospace industry, due to their excellent properties, such as high fatigue resistance and low density. The mechanical properties of these alloys depend on their microstructure. In this work, the electrochemical activity associated with the microstructure and corrosion behavior of the AA2198-T8, Al-Cu-Li alloy, was investigated through electrochemical and immersion tests, in chloride ions (Cl⁻) containing solutions. Results obtained showed that the electrochemical behavior and susceptibility to corrosion of this alloy are strongly influenced by the T1(Al₂CuLi) phase density which is mainly responsible for its hardening. It was also observed that this phase is electrochemically more active than the aluminum matrix and when exposed to corrosive environments, it results in severe localized corrosion (SLC), due to crystallographic attack. In these regions, intense acidification was observed, within the pits, resulting in hydrogen gas evolution, which was confirmed by gel visualization tests. The results obtained through global electrochemical techniques and scanning vibrating electrode technique (SVET) confirmed the observations from the immersion and gel visualization tests, where increased values of anodic current densities were related to the SLC regions.

Keywords: Al-Cu-Li alloys; Severe localized corrosion (SLC); Electrochemical Techniques; Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET).

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as características mecânicas e eletroquímicas das ligas Al-Cu-Li têm sido estudadas por muitos pesquisadores [1–7]. A procura da indústria aeronáutica por materiais leves contribuiu para o desenvolvimento da terceira geração de ligas Al-Li com o objetivo de superação das deficiências das gerações anteriores. Entre as primeiras ligas produzidas da terceira geração, pode-se destacar a liga 2099 (Al-Cu-Li) que teve sua aplicação bem sucedida em estruturas de aeronaves [8]. Assim, nos últimos anos foram desenvolvidas ligas à base de Al-Li, ainda mais leves. Um exemplo é a liga 2198. As ligas Al-Cu-Li de terceira geração possuem alta resistência à fadiga e baixa densidade quando comparadas às ligas das gerações anteriores e com a liga 2024 (Al-Cu-Mg) [9]. Estas ligas são consideradas materiais avançados para a indústria aeroespacial, além de serem mais baratas que os compósitos e as ligas de Ti [10]. Além disso, promovem menor consumo de combustível e menor custo de manutenção [11]. No entanto, quando se refere ao comportamento frente à corrosão, estas ligas mostram baixa resistência ao ataque localizado, principalmente devido à alta reatividade do lítio em sua composição [12]. MA *et al.* [2, 13–15] e ZHANG *et al.* [8] estudaram a resistência à corrosão da liga 2099 (Al-Cu-Li) e concluíram que a adição de lítio tem influência significativa no comportamento à corrosão da mesma.

A liga 2198, estudada neste trabalho, é uma das ligas mais avançadas entre as comercialmente disponíveis da terceira geração de ligas Al-Cu-Li, sendo aplicada principalmente na fuselagem da aeronave Airbus A350 [16]. A microestrutura destas ligas é composta de partículas micrométricas, denominadas partículas constituintes (PC) que se formam na fundição, e fases nanométricas endurecedoras formadas durante o envelhecimento [17]. A composição das partículas das fases intermetálicas depende exclusivamente da composição química da liga. A nomenclatura das ligas de alumínio é definida pela ASTM [18] por quatro dígitos “XXXX”. O primeiro dígito representa o elemento de liga majoritário no material. Esta divisão compreende desde a série 1XXX (Al comercialmente puro) até a 8XXX (com Sn ou Li como elementos de liga). A liga 2198, objeto deste estudo, se enquadra na série 2XXX, pois tem o cobre como principal elemento de liga. Nesta liga, a adição de lítio pode resultar na precipitação da fase coerente δ' (Al₃Li). As PC das ligas Al-Cu-Li são catódicas em relação à matriz de alumínio e causam ataque localizado em seu entorno [19]. Nestas ligas, as fases nanométricas como δ' (Al₃Li), θ' (Al₂Cu), S (Al₂CuMg) e T1 (Al₂CuLi) contribuem para sua resistência mecânica [20]. Essas partículas são formadas durante o envelhecimento [21] e são significativamente afetadas pelos tratamentos termomecânicos, aos quais as ligas são submetidas, o que, por sua vez, influencia na resistência à corrosão [12, 22–26].

Além disso, modificações na composição química e no processo de conformação (tratamentos termomecânicos) podem resultar na otimização entre resistência mecânica e tenacidade [21]. Adições de Cu e Mg favorecem a formação de precipitados coerentes e semi-coerentes das fases θ' (Al₂Cu), S(Al₂CuMg) e T1 (Al₂CuLi) [27]. A precipitação dessas fases favorece a ocorrência de zonas livres de precipitados (PFZ's) próximas aos contornos de grão [17]. A adição de Zr resulta na precipitação de dispersóides de morfologia cúbica β (Al₃Zr) que estabilizam a estrutura dos subgrãos e suprimem a recristalização, contribuindo para a elevação da resistência mecânica [28]. Na Figura 1 é possível observar, de forma ilustrativa, a presença e características das fases para este tipo de liga.

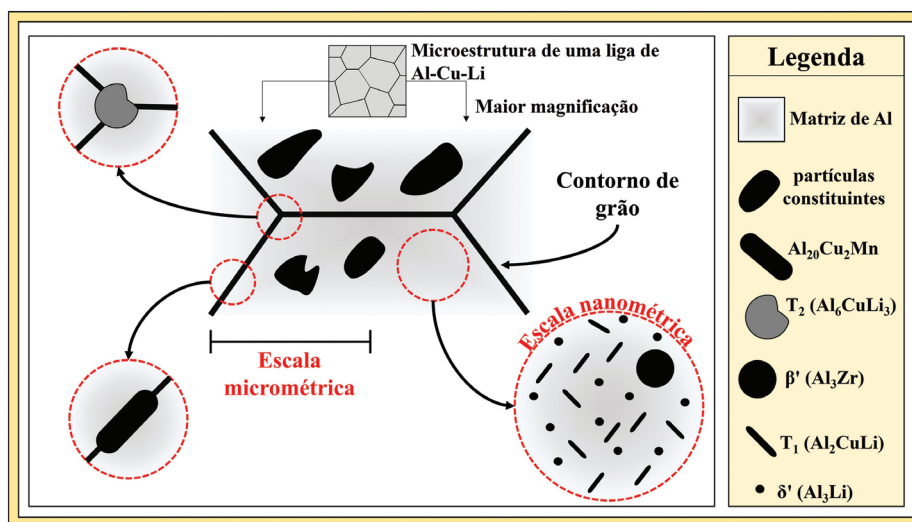


Figura 1: Microestrutura esquemática ilustrativa das ligas Al-Cu-Li. Adaptado de [9].

A liga 2198 exibe maior resistência a tração na condição T8 (2198-T8) quando comparada com a condição T3 [29]. Na condição T3, tem-se o envelhecimento natural, enquanto na T8, o artificial [30]. Este último tipo de envelhecimento tende a aumentar a densidade de precipitados endurecedores [30]. Logo, as maiores quantidades de precipitados T1 formados na condição T8 aumentam significativamente esta propriedade [20]. Assim, muitos pesquisadores estudaram a precipitação da fase T1 durante os tratamentos termomecânicos, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e avaliar a influência destas na corrosão das ligas Al-Cu-Li [15, 31, 32, 33].

ZOU *et al.* [1] investigaram a influência do tempo de envelhecimento no comportamento de corrosão da liga 2198-T3 por meio de testes eletroquímicos na presença de íons Cl⁻. Observaram que a resistência à corrosão diminuiu gradualmente com o envelhecimento a 175 °C, até 18h, mas, após esse estágio, a resistência aumentou, devido à solubilização da fase T1. As condições de têmpera afetam significativamente a resistência à corrosão das ligas Al-Cu-Li.

Trabalhos recentes [12, 22, 34, 35] estudaram o desenvolvimento da corrosão localizada em ligas Al-Cu-Li. MA *et al.* [3] investigaram os efeitos da microestrutura na resistência à corrosão da liga 2099-T8 e observaram que o ataque de corrosão associado às partículas constituintes era superficial quando comparado ao causado pela dissolução da fase T1, e denominaram este último tipo de ataque como corrosão localizada severa (CLS).

Neste trabalho, o comportamento eletroquímico associado a microestrutura e a resistência à corrosão da liga 2198-T8 foi investigado, estabelecendo-se uma correlação entre microestrutura e o mecanismo de corrosão. Para tanto, o comportamento à corrosão e atividade eletroquímica desta liga foram investigados por ensaio de imersão e exposição a gel (ágar-ágar) e testes eletroquímicos em soluções contendo íons cloreto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e reagentes

A liga utilizada neste trabalho foi a 2198-T8, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções de ensaio foram todos de grau analítico. A composição das soluções utilizadas é mostrada na Tabela 2.

2.2. Preparação das amostras

As amostras foram cortadas em dimensões que variaram de 1 cm x 1 cm até 3 cm x 3 cm. Em seguida, passaram por lixamento com lixas de granas #500, #800, #1200, #2000, #2500 e #4000 e polimento com suspensão de diamante de 3 µm e 1 µm. O polimento foi realizado antes dos ensaios de corrosão para garantir uma superfície homogênea após remoção da “near-surface deformed layer” (NSDL) que é introduzida na superfície da liga durante o processo de fabricação [36]. De acordo com a literatura, a NSDL possui características químicas/metalúrgicas diferentes do interior da liga, como bandas ricas em Mg, grãos ultrafinos e recristalizados dinamicamente, segunda fase, partículas finas e bem distribuídas nos contornos dos grãos, óxidos nos contornos dos grãos e trincas [37]. Além disso, essas regiões são suscetíveis a corrosão. A NSDL afeta especialmente

Tabela 1: Composição química (% em massa) obtida por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO NOMINAL	2198-T8
Al	Balanço	Balanço
Cu	(2.9–3.5)	3.32
Li	(0.8–1.1)	0.96
Mg	(0.25–0.8)	0.31
Ag	(0.1–0.5)	0.20
Zr	(0.04–0.18)	0.51
Fe	(0.3 máx.)	0.04
Si	(0.08 máx.)	0.03
Zn	(0.35 máx.)	0.006
Mn	(0.1–0.5)	0.003
Cu/Li	–	3.5

Tabela 2: Soluções utilizadas neste estudo para observação microscópica e ensaios de corrosão.

ENSAIO	SOLUÇÃO
Microscopia ótica	2% HF e 25% HNO ₃ em água destilada
Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	20% de HNO ₃ + 80% de metanol à -30°C
Teste de visualização em gel (ágar-ágar)	0,6 mol L ⁻¹ de NaCl, 3 g de agar-agar e 7 mL de indicador universal em 100 mL de H ₂ O aquecidos a 100°C.
Teste de imersão	0,01 mol L ⁻¹ de NaCl
Potencial de circuito aberto (OCP)	
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	
Polarização potenciodinâmica	
Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)	0,005 mol L ⁻¹ NaCl

o desempenho em serviço da liga forjada após sua fabricação. Portanto, alguns autores utilizam etapas de pré-tratamento antes dos ensaios de corrosão, como desengraxe ácido/alcalino ou polimento mecânico, para avaliar o real mecanismo de corrosão no volume das ligas de Al [38]. Neste trabalho, a preparação da superfície metalográfica foi utilizada para comparar estes resultados com os de trabalhos já relatados na literatura [39–41].

Tanto no lixamento quanto no polimento foi usada água deionizada como líquido lubrificante no enxágue das amostras, e para preparo e remoção de grãos remanescentes mais grossos. Finalizando estes procedimentos, as amostras foram secas com fluxo de ar quente e, em seguida, guardadas em dessecador, para serem posteriormente utilizadas nos estudos realizados neste trabalho. Algumas amostras foram embutidas em resina epóxi, por embutimento a frio para uso em alguns dos testes realizados.

2.3. Caracterização microestrutural

2.3.1. Microscopia ótica (MO)

Na preparação da superfície para revelação da microestrutura das ligas foi utilizada a solução de ataque metalográfico descrita na Tabela 2. As amostras foram imersas nesta solução durante 10 segundos e, em seguida, lavadas em água corrente e posteriormente secas em uma corrente de ar quente, para em seguida serem analisadas no microscópio ótico (Leica DMLM acoplado a uma câmara Leica EC3 controlado pelo software LAS ES). Também foram observadas no microscópio ótico as amostras após os ensaios de corrosão.

2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização das amostras, antes e após os ensaios de corrosão, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento TM3000 HITACHI no modo de elétrons secundários (ES) e retro espalhados (ERE) a uma tensão de 20 kV.

2.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização de precipitados endurecedores, particularmente o T1(Al₂CuLi), foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando equipamento JEOL, modelo JEM-2100 operando a 200kV. As amostras foram lixadas em lixa de grana #1200 até atingirem espessura média de 100 µm. Em seguida, foram preparados pequenos discos, de aproximadamente 20 mm de diâmetro, por processo de eletroerosão. Posteriormente, as amostras foram novamente lixadas até que os discos atingissem espessuras mais finas para facilitar o polimento eletrolítico.

2.3.4. Perfilometria ótica

A superfície das amostras utilizadas nos testes de imersão foi analisada por perfilometria ótica utilizando o equipamento ZYGO's ZeGage™. Após esta análise, a profundidade média das áreas corroídas foi estimada.

2.4. Ensaios de corrosão

2.4.1. Teste de imersão

Amostras da liga 2198-T8 foram imersas em solução 0,01 mol L⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl). O objetivo do teste de imersão foi avaliar a propagação da corrosão localizada nas duas ligas em função do tempo. O tempo

de ensaio variou de 1h a 24h de imersão. No final de cada teste, as amostras foram lavadas em água deionizada e secas sob fluxo de ar quente e, por fim, guardadas no dessecador. Nos intervalos entre as observações, as amostras foram acondicionadas em dessecador. Após completar 24h de imersão, estas foram imersas em solução de ácido nítrico (HNO_3 , 30%) por 10s [42], para remoção de produtos de corrosão, processo denominado “*desmutting*” [2]. O objetivo do “*desmutting*” foi o de facilitar a visualização da corrosão localizada.

2.4.2. Teste de visualização em gel (ágar-ágar)

O teste de visualização em gel (ágar-ágar) é uma análise qualitativa que tem como objetivo observar o desenvolvimento do pH na superfície das amostras quando expostas a meio agressivo em consequência da corrosão. Neste estudo, as amostras foram expostas a solução descrita na Tabela 2. A concentração de NaCl deste ensaio diferiu da usada no ensaio de imersão a fim de acelerar os processos corrosivos e possibilitar visualizar os efeitos da corrosão em tempo curto.

2.5. Ensaio eletroquímicos

2.5.1. Técnicas eletroquímicas globais

As técnicas eletroquímicas globais, descritas a seguir, foram realizadas em um potenciostato acoplado a um analisador de resposta de frequências (FRA) (*Electrochemical Interface SI 1287 e o Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260*), ambos da Solartron. Os seguintes eletrodos foram utilizados: eletrodo de trabalho (liga de alumínio); eletrodo de referência (Ag/AgCl , 3M KCl_{sat}); e contra eletrodo (fio de platina). Todas as medidas foram realizadas em triplicata afim de verificar a reprodutibilidade dos resultados.

2.5.2. Potencial de circuito aberto (PCA)

Medidas de PCA foram obtidas em função do tempo a fim de se avaliar a estabilidade da liga no meio corrosivo, ou crescimento do filme óxido apassivador [43]. É importante avaliar se o OCP atingiu estado estacionário com estabilização do potencial, o que é necessário para a validação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram feitas no potenciostato “*Electrochemical Interface SI 1287*”.

2.5.3. Polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização potenciodinâmica possibilitam a determinação de parâmetros importantes no estudo da corrosão de um metal. Estas curvas são obtidas pela aplicação de potenciais variáveis em relação ao potencial de circuito aberto, enquanto são medidas as variações de corrente. Os resultados permitem determinar a taxa de corrosão, as regiões de ativação e passivação, e a resistência a ruptura da camada passiva [44]. Ensaio de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, foram realizados com taxa de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ após 15 minutos de imersão. As curvas de polarização catódica variaram de $+0,02 \text{ V}$ vs PCA até $-0,2 \text{ V}$ e as curvas de polarização anódica de $-0,02$ vs PCA até 1 V . Ressalta-se que as curvas anódicas e catódicas foram obtidas separadamente devido ao comportamento anfótero do Al, que tende a corroer em meios ácidos ou alcalinos [45]. Portanto, as medidas foram realizadas separadamente a fim de analisar o real comportamento da liga frente à corrosão

2.5.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O comportamento eletroquímico da liga em estudo foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O meio de ensaio foi uma solução com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Os tempos de imersão para obtenção das medidas foram de 2h–24h. Os tratamentos dos dados foram realizados através do software *Zview*[®]. A primeira medida foi obtida após 2h, pois este foi o tempo necessário para estabilização do sistema.

2.5.6. Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

A técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) foi empregada usando o equipamento *Applicable Electronics*[™] que é controlado pelo software *ASET 4.0 (Automated Scanning Electrode Technique)*. A sonda isolada de Pt-Ir foi usada como eletrodo de vibração para o sistema. Uma esfera de platina de $15 \mu\text{m}$ de diâmetro foi eletrodepositada na ponta das sondas antes do início dos testes de SVET. Além disso, antes dos testes de SVET, o equipamento foi calibrado usando uma fonte de corrente conectada a um eletrodo de calibração a uma distância de $150 \mu\text{m}$. Um valor atual de 60 nA de corrente foi usado para a calibração. O valor da condutividade da solução utilizada foi introduzido no software ASET 4. Com a condutividade inserida, os valores de diferença de potencial registrados pelo SVET foram automaticamente convertidos em valores de densidade de corrente. Para o teste SVET, a sonda (vibrando nos planos perpendicular (Z) e paralelo (X) à superfície da amostra) foi colocada a $(100 \pm 3) \mu\text{m}$ acima da superfície. A amplitude de vibração foi de $19 \mu\text{m}$

e as frequências de vibração da sonda foram de 174 Hz (X) e 73 Hz (Z), sendo obtidos 35×25 pontos para cada mapa SVET. O intervalo de tempo entre cada ponto de dado de densidade de corrente foi de 0,5 s e o intervalo do passo de varredura foi de 200 μm . Todos os experimentos foram realizados em uma gaiola de Faraday a (20 ± 2) °C. Amostras das ligas embutidas em resina foram usadas como eletrodo de trabalho. Uma fita adesiva e a resina epóxi foram usadas como reservatório para o eletrólito. Os mapas de SVET foram obtidos a cada 1h. Imagens *in situ* da superfície foram obtidas durante as medições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microestrutura e corrosão

A Figura 2 apresenta as principais características da microestrutura da liga deste estudo.

As Figuras 1 (a) e (b) permitem observar que os grãos indicados pelas flechas brancas estão alongados na direção da deformação. Isto é comum em materiais que foram extrudados ou laminados, ocasionando assim uma textura cristalográfica na direção preferencial da deformação [46]. A microestrutura das ligas Al-Cu-Li também é composta pelas partículas constituintes (indicadas pelas setas vermelhas nas Figuras 2 (c) e (d)) e precipitados endurecedores (indicadas pelas setas azuis na Figura 2 (e)). Ambos têm influência significativa no comportamento de corrosão das ligas de Al. As partículas constituintes (PC's) são formadas durante a fundição devido à baixa solubilidade de elementos de liga, principalmente o ferro no alumínio [47]. Estas podem ser encontradas localizadas preferencialmente na direção da deformação (Figura 2 (c)), ou aglomeradas, ou mesmo isoladas (Figura 2 (d)) e são compostas principalmente de Al, Cu e Fe [3]. A fase nanométrica T1 (Al_2CuLi) é conhecida como a principal fase endurecedora das ligas Al-Cu-Li. Esta apresenta morfologia de plaquetas hexagonais finas, como mostra a Figura 2 (e).

Tanto as PC's quanto as fases nanométricas têm influência significativa no comportamento de corrosão das ligas de Al [4]. De forma a avaliar este comportamento, a superfície da liga estudada foi exposta a solução 0,01 mol L^{-1} de NaCl e o desenvolvimento de corrosão foi monitorado em função do tempo, como mostra a Figura 3.

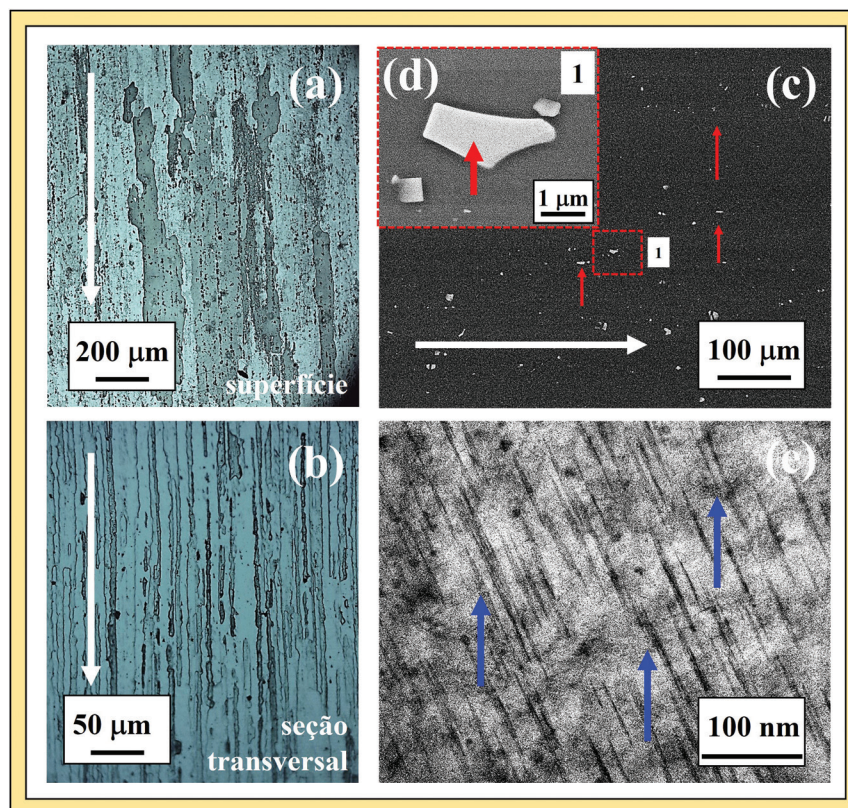


Figura 2: Micrografias da liga 2198-T8: (a) micrografia ótica da superfície; (b) micrografia ótica da seção transversal; (c) micrografia obtida por MEV da superfície da liga evidenciando o aglomerado de partículas constituintes; (d) maior magnificação do quadrado tracejado em (c) e micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão evidenciando a fase T1 (Al_2CuLi). As flechas brancas em (a) e (b) indicam a direção da deformação. As flechas vermelhas e azuis em (c-d) e (e) indicam as partículas constituintes e a fase nanométrica T1 (Al_2CuLi), respectivamente.

Dois tipos de ataques corrosivos foram observados durante o teste de imersão: (1) um foi associado às partículas constituintes (PC's) e, o outro, (2) corrosão localizada severa (CLS), foi relacionado aos precipitados endurecedores. O primeiro tipo de ataque tem como principal característica o ataque em volta das partículas micrométricas. Isso ocorre devido ao comportamento catódico que as mesmas apresentam em relação a matriz de Al, resultando assim na formação de cavidades ou trincheiras (*trenching*). Este tipo de ataque é comum nas ligas de alumínio e, também foi observado por outros autores nas ligas 2219-T3 e 2024-T3 [48, 49]. Já o segundo tipo de ataque, CLS, está relacionado ao ataque preferencial dos precipitados endurecedores (Figura 2(e)). A CLS mostra uma propagação bem definida. Trabalhos anteriores [6, 35, 50–53] mostraram que a CLS está diretamente associada com a alta eletroatividade da fase T1 (Al_2CuLi), concentrada em grãos com maior nível de deformação, devido à sua orientação paralela à direção de deformação. Por este motivo, durante a deformação plástica (processamento industrial) estes grãos são mais deformados do que os outros e, conseqüentemente, o número de discordâncias e subgrãos aumentam nestes. Desta forma, esses grãos possuem uma maior densidade de fase T1 e, como consequência, uma menor resistência a corrosão.

A fim de avaliar o pH do gel em contato com a superfície da liga durante o processo corrosivo, o ensaio de visualização em gel foi empregado, como mostra Figura 4.

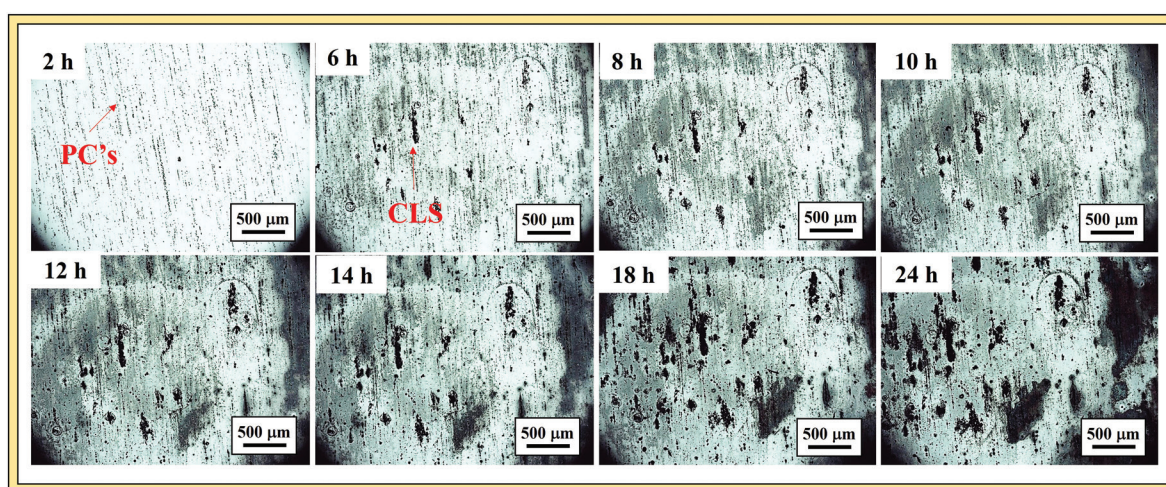


Figura 3: Micrografias óticas da liga 2198-T8 após diferentes períodos de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl.

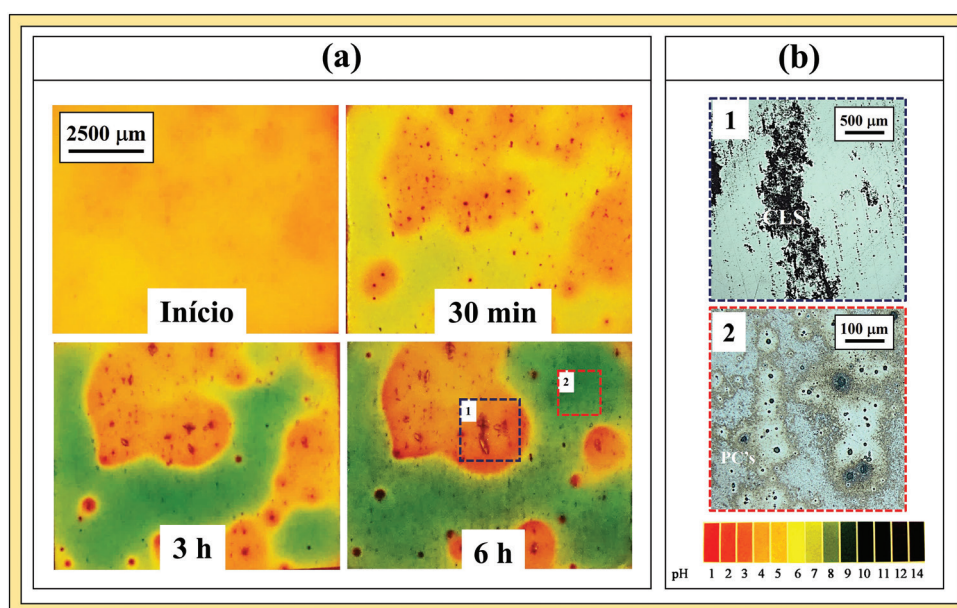


Figura 4: Superfície de amostra da liga 2198-T8 durante o ensaio de visualização em gel com 0,6 mol L⁻¹ de NaCl: (a) macrografias do ensaio mostrando áreas anódicas e catódicas, (b) micrografias óticas das regiões tracejadas em (a).

Durante o ensaio de visualização em gel, (Figura 4 (a)), foram observadas áreas com valores de pH baixos (regiões alaranjadas) de intensa acidificação, e outras, com altos pHs (regiões esverdeadas), de maior alcalinização, ambas bem definidas. Pode-se, portanto, afirmar que o ensaio de gelificação mostrou-se uma técnica simples e eficiente na identificação das regiões anódicas e catódicas da liga em estudo. Após remoção do gel (Figura 4 (b)) foi verificado que as regiões associadas aos valores de pH baixo e alto estavam relacionadas com o ataque do tipo CLS e PC's, respectivamente. De acordo com a literatura [2, 22, 24, 35] a profundidade do ataque da CLS é cerca de dez a vinte vezes maior que o ataque relacionado as PC's. Sendo assim, para a CSL tem-se a formação de pites altamente oclusos que dificultam o transporte das espécies iônicas do interior para o exterior. Isso, por sua vez, resulta na diminuição local do pH nestas regiões. Em outras palavras, tem-se a formação de uma pilha de aeração diferencial, o que resulta na acidificação do meio nesses locais [25]. É importante destacar que a acidificação nos locais de ataque associado com CLS ocorre principalmente dentro dos pites e resulta na evolução de bolhas de hidrogênio [54]. Este comportamento foi observado também durante o ensaio de imersão da liga. Tal mecanismo ocorre devido a hidrólise da água pelos cátions metálicos, o que ocasiona a liberação de íons H^+ , que diminuem o pH local. Isso ocorre principalmente devido a dissolução dos íons de Li e de Al presentes na fase T1 (Figura 2 (e)), os quais promovem a hidrólise e acidificação do meio [55]. Logo, assume-se que a CLS atinge maiores valores de profundidade do que o ataque associado com PC's, uma vez que no decorrer do teste de gelificação, (Figura 4 (a)), valores de pH baixos se mantiveram nessas regiões, confirmando um ataque mais intenso.

Estes resultados sugerem que, de fato, a CLS exibe características distintas na propagação do ataque quando comparado com o ataque relacionado às PC's. Isso foi confirmado por meio da análise de profundidade do ataque após imersão e por perfilometria ótica, como mostra a Figura 5.

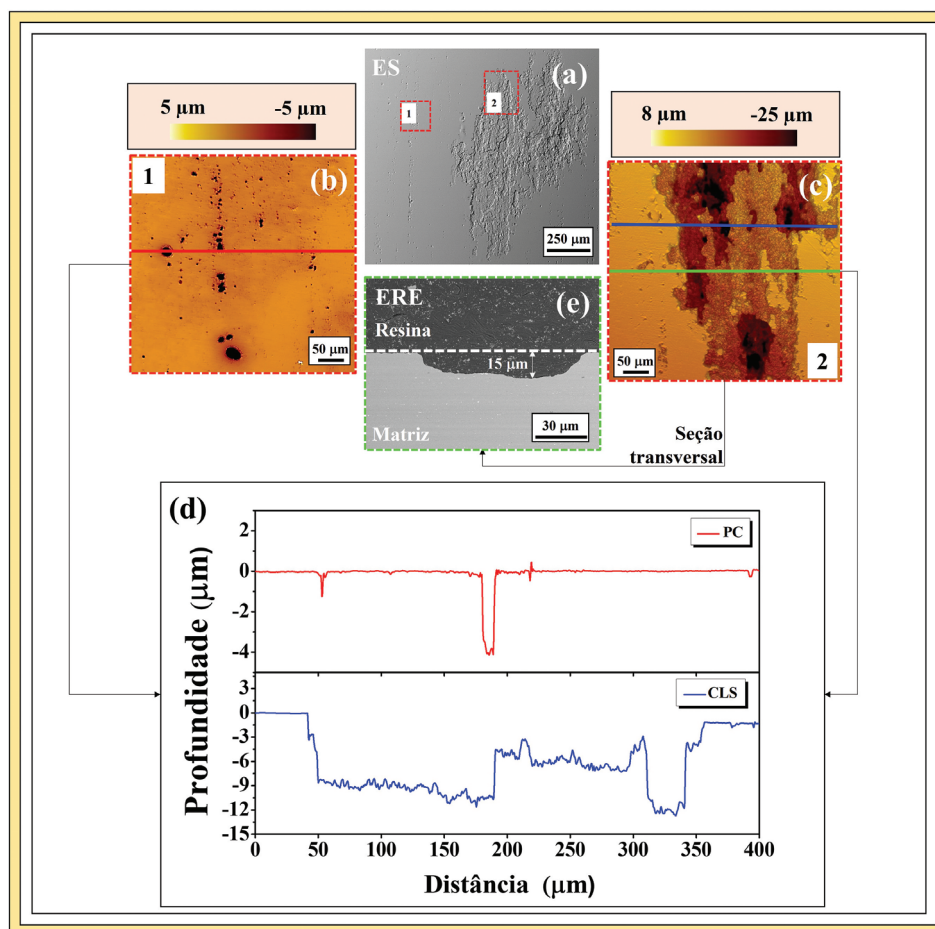


Figura 5: (a) Micrografia eletrônica de varredura de uma região associada à corrosão localizada severa (CLS) e PC's após 24h em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; (b) e (c) mapas de perfilometria ótica das regiões tracejadas em (a) evidenciando o ataque associado a PC's e CLS; respectivamente, e (d) seção transversal da região verde tracejada em (c); e (e) perfil de perfilometria ótica dos mapas (b) e (c).

A Figura 5 (a) apresenta as regiões correspondentes a CLS e as PC's. Regiões associadas a estes ataques foram analisadas por perfilometria ótica, conforme apresentado nas Figuras 5 (b) e (c). Em uma primeira análise, observa-se maior profundidade nos locais associados a CLS. Isso fica mais evidente nos perfis de perfilometria ótica apresentados na Figura 5 (d). Verificou-se que a profundidade do ataque associado às PC's variou entre 3 μm e 5 μm , devido às diferenças nos tamanhos e composição química das partículas. A CLS apresentou profundidade de penetração entre 8 μm e 15 μm . Esse valor foi confirmado por análise da seção transversal da CLS, como apresentado na Figura 5 (e). Todos esses resultados comprovam elevada atividade eletroquímica da CLS e confirmam os resultados do teste de gelificação, onde valores de pH mais baixos foram observados nesses locais.

3.2. Estudos eletroquímicos

A variação do potencial de circuito aberto (OCP) da liga 2198-T8 em função do tempo de imersão na solução 0,01 mol L⁻¹ NaCl pode ser observada na Figura 6.

A queda de potencial inicial observada para esta liga está relacionada com o ataque ao óxido formado ao ar durante o ensaio, o que aparentemente é favorecido nas ligas com maiores teores de fase T1, como a liga 2198-T8 [32]. As oscilações de potencial observadas devem estar relacionadas ao ataque do filme em torno das partículas, dissolução preferencial de íons de Li e Al e, eventualmente, redeposição de cobre [30]. A remoção do filme passivo, no entanto, ocorre em maior proporção, e por sua vez, resulta na diminuição do valor de OCP observada no início do ensaio. HUANG *et al.* [6] relacionaram o efeito do tempo de envelhecimento com as alterações de OCP na liga 1460. Os menores valores de OCP foram associados a tempos de envelhecimento mais longos, o que foi atribuído ao aumento do teor da fase T1 para tempos de envelhecimento prolongados. Analogia pode ser feita em relação à liga 2198 submetida ao tratamento termomecânico T8, caso deste estudo.

Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidos em função do tempo de imersão das amostras são apresentados na Figura 7, onde é possível observar que os espectros apresentaram diminuição da impedância no decorrer do tempo de exposição ao eletrólito.

Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidos em função do tempo de imersão das amostras são apresentados na Figura 7, onde é possível observar que os espectros apresentaram diminuição da impedância no decorrer do tempo de exposição ao eletrólito. Duas constantes de tempo são observadas para os diferentes tempos de imersão monitorados. Nas regiões de baixas frequências é observado o controle por processos difusionais, enquanto nas regiões de mais altas frequências, tem-se a indicação de processos de transferência de carga acoplados ao carregamento da dupla camada elétrica. Quando se faz uma comparação dos resultados iniciais (2h de imersão) com tempos de exposição mais longos (24h de imersão) observa-se uma diminuição da impedância e, portanto, uma menor resistência a transferência de carga, com o decorrer do tempo, como mostra a Figura 8.

A diminuição da impedância (Figura 7 (a)), deve-se ao aumento da atividade eletroquímica na superfície exposta ao meio corrosivo com o tempo de ensaio. Semelhantemente, no diagrama de Bode é observada a presença de duas constantes de tempo, uma nas altas frequências e a outra localizada nas baixas frequências (Figuras 7 e 8 (b)). Em especial, desde os tempos de imersão iniciais, pode se observar a presença de um

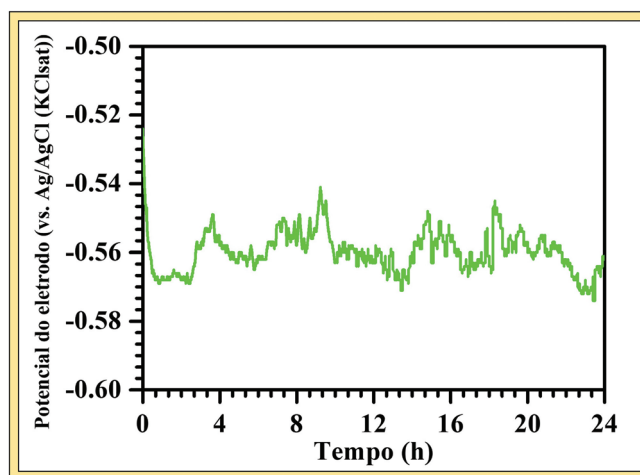


Figura 6: Variação do potencial de circuito aberto (OCP) da liga 2198-T8 em função do tempo de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl.

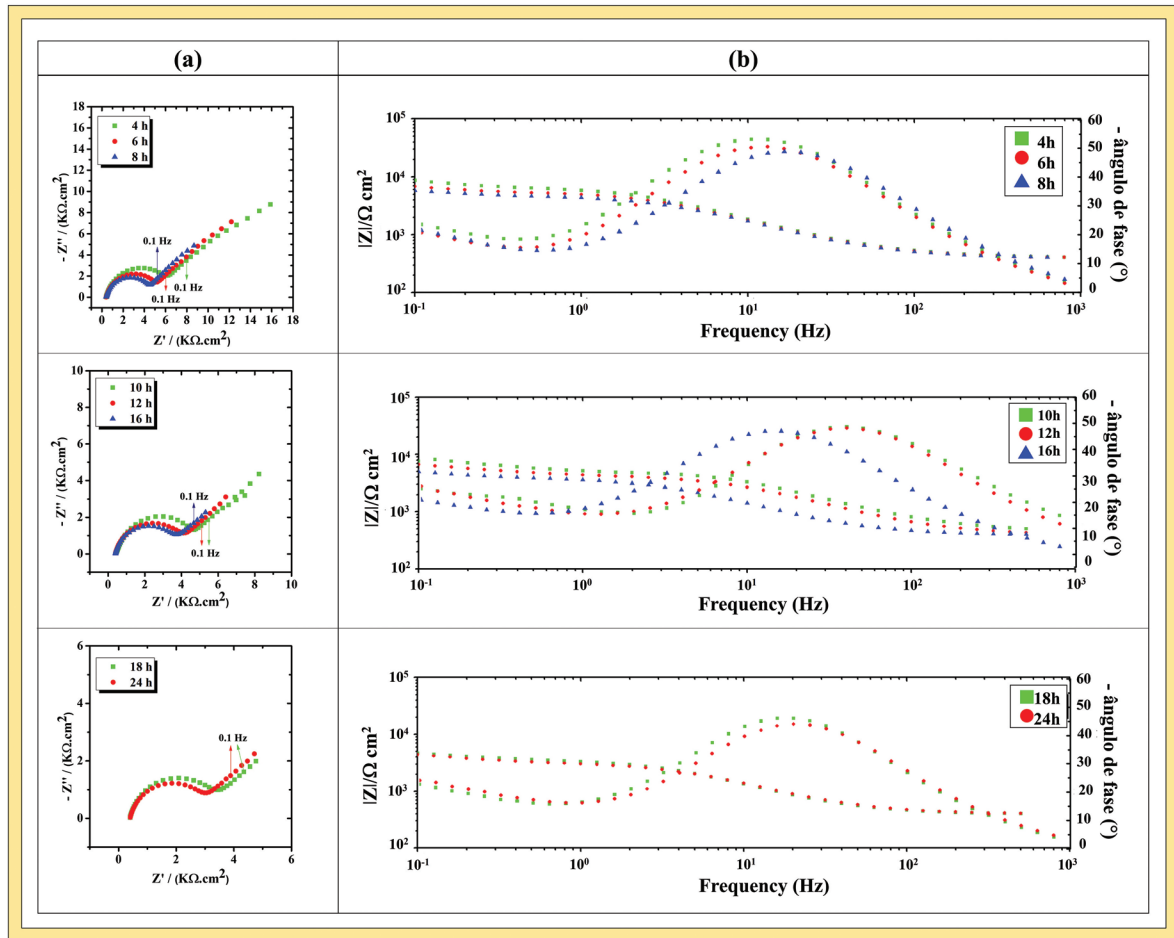


Figura 7: Resultados de EIS para a liga 2198-T8 em vários períodos de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl na forma de diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode.

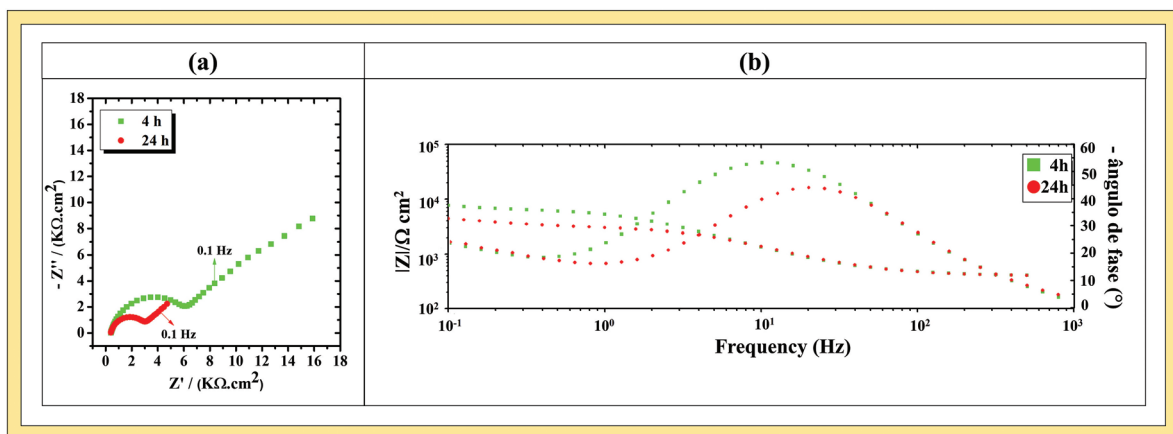


Figura 8: Resultados de EIS para a liga 2198-T8 após 4h e 24h de imersão em solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl na forma de diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode.

plato nos valores $|Z|$ localizados na baixa frequência. Este plato é relacionado ao controle da corrosão por processos difusionais. A diminuição dos valores de $|Z|$ observada nas baixas frequências em função do tempo é um indicativo do aumento de caminhos condutivos para a matriz de alumínio, que indica o aumento da corrosão localizada em função do tempo. O comportamento apresentado do diagrama de ângulo de fase de Bode (nas regiões de médias/altas frequências) sugere o aumento do processo corrosivo causado pela deterioração da fina camada de óxido (naturalmente formada pelo contato com o ar) (Al_2O_3) causada pela corrosão localizada na liga de alumínio.

Curvas de polarização, anódicas e catódicas, são apresentadas na Figura 9.

A Figura 9 apresenta as curvas de polarização, anódica e catódica, obtidas após 15 minutos de imersão em solução $0,01\text{mol L}^{-1}$ de NaCl. BUCHHEIT *et al.* [19] estudaram a liga 2099 e verificaram que o potencial de corrosão da fase T1 é mais negativo que o da matriz e das outras fases presentes na liga em estudo. Consequentemente, uma maior proporção desta fase está presente nas ligas envelhecidas artificialmente, como a liga T8, resultando nos menores valores de potencial. A curva de polarização anódica mostra uma reação altamente despolarizada. O grande aumento de corrente para baixas sobretensões indica que o potencial de corrosão da liga está acima do potencial de quebra do filme passivo, e o ataque localizado ocorre já no potencial de corrosão da liga, o que de fato foi constatado e pode ser observado na Figura 3. A curva de polarização catódica (em azul), mostra controle por difusão de oxigênio em uma ampla faixa de potenciais.

Micrografias obtidas por MEV da liga T8, após a polarização anódica e catódica, são apresentadas nas Figuras 9 (b)–(c). Após a polarização anódica a liga apresentou ataque localizado, Figura 9 (b), mostrando influência da fase T1 no comportamento à corrosão localizada desta liga. Na polarização catódica, a geração de íons hidroxila é favorecida pela reação de redução do oxigênio, predominantemente nas partículas catódicas (ver Figura 8 (c)), o que pode causar ataque ao óxido na superfície.

O desenvolvimento da corrosão localizada na liga estudada também foi monitorado utilizando a técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET). Mapas de SVET foram obtidos em função do monitoramento da superfície da liga em solução $0,005\text{ mol L}^{-1}$ de NaCl no período de 2h a 24h, Figura 10.

Os mapas de densidade de corrente iônica permitiram monitorar a evolução das áreas de corrosão com o tempo e avaliar as correntes anódicas e catódicas na superfície da liga. Na Figura 10, a escala de cor fornece uma indicação da intensidade da corrente relacionada aos processos anódicos e catódicos na superfície. Maiores valores de correntes anódicas foram obtidos com o decorrer do tempo de imersão, sendo estes diretamente associados ao desenvolvimento da CSL na superfície da liga estudada. Após 2h de imersão já foi possível observar atividade eletroquímica na superfície da liga, com o surgimento do primeiro local de CLS, ainda de baixa intensidade. No entanto, com o decorrer do tempo de imersão, foi observado o desenvolvimento de outro local de CLS, bem próximo ao primeiro, de alta atividade, ambos relacionados à corrente anódica máxima da superfície (escala de cor vermelha). Após o ensaio, a superfície da liga foi analisada, Figura 11.

A Figura 11 (c–e) mostra a superfície da liga e o ataque associado às partículas constituintes, como também a CLS, sendo possível observar regiões de intensa atividade relacionadas a CLS (Figuras 11 (a–b)), identificadas como 1 e 3, assim como regiões de ataque relacionado às partículas constituintes, identificada como 2. Com a remoção dos produtos de corrosão, observa-se para as áreas de CLS (Figuras 11 (f–h)) a real extensão do ataque localizado, enquanto para o ataque associado as PC's, pites com características circulares são observados, conforme indicado pelas setas vermelhas na Figura 11 (h). Ambas as morfologias dos ataques (CLS e PC's) também foram verificadas nas Figuras 3 e 7. A intensa atividade eletroquímica relacionada aos locais

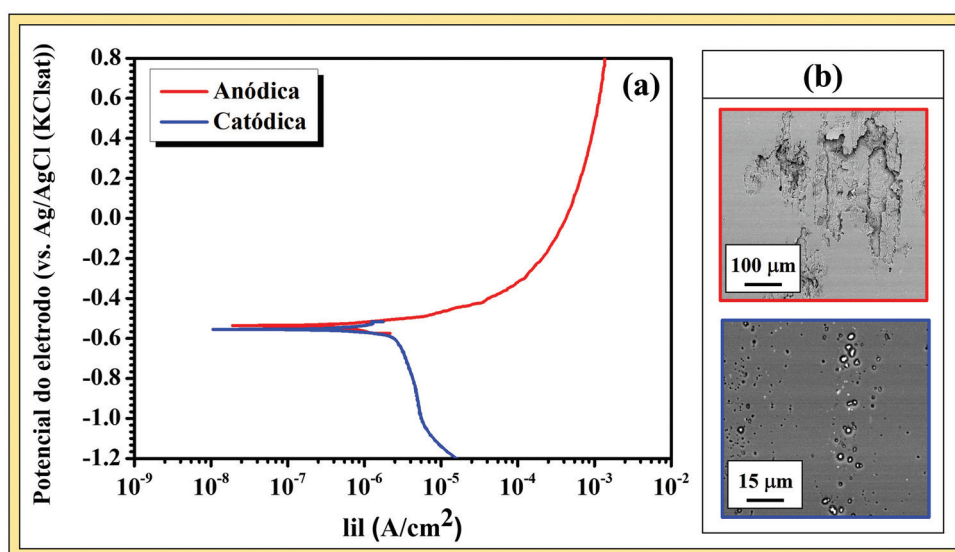


Figura 9: (a) Curvas de polarização para a liga 2198-T8 e (b) micrografias eletrônicas de varredura da superfície após corrosão.

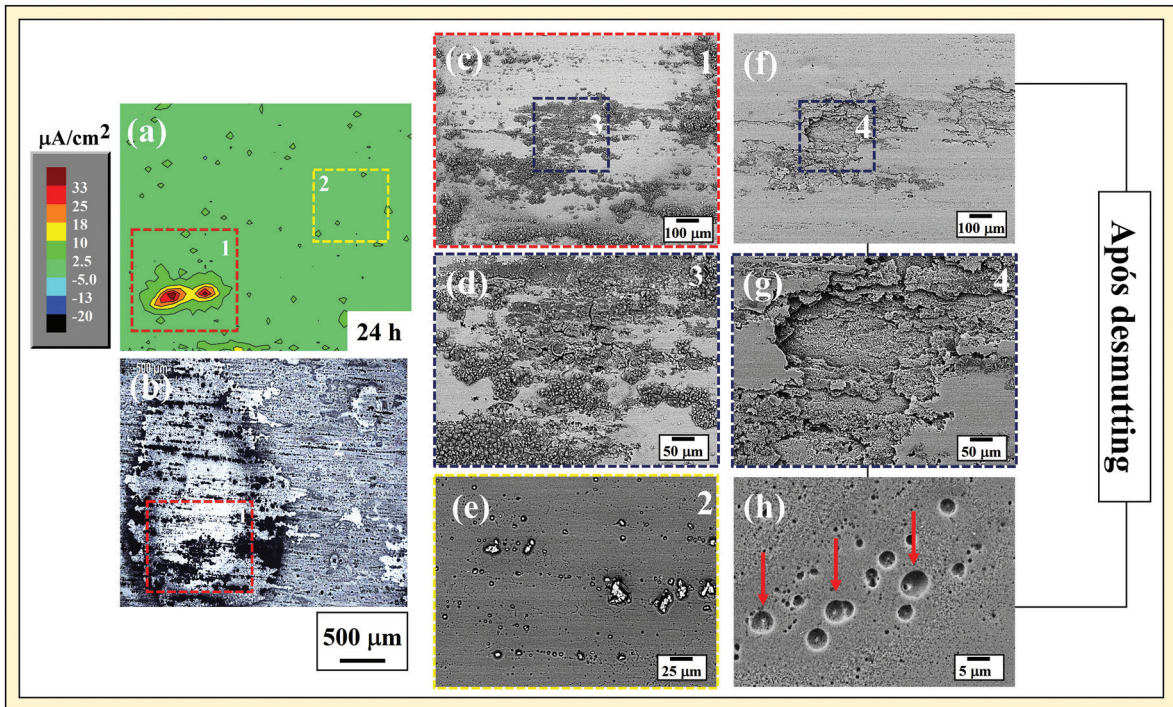


Figura 10: (a) Mapas de densidade de corrente iônica para a liga 2198-T8 durante 24h de exposição em solução 0,005 mol L^{-1} de NaCl.

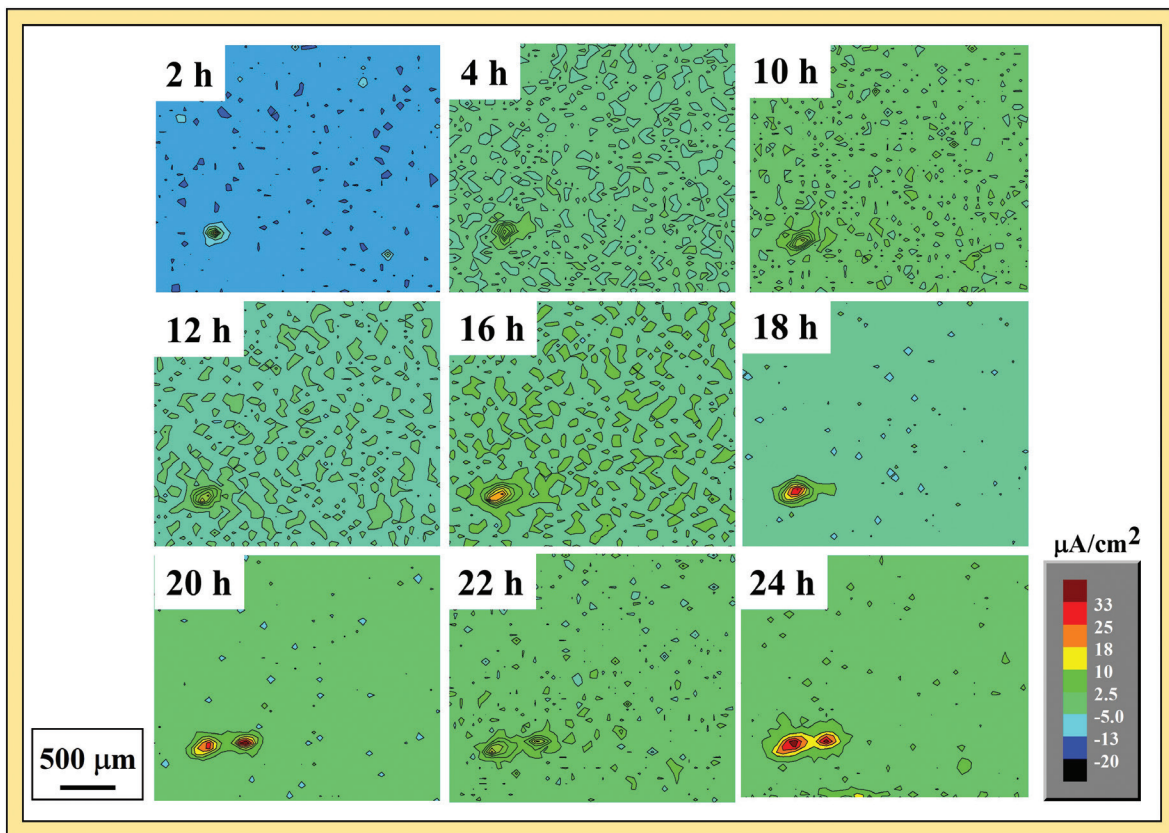


Figura 11: (a) Mapas de densidade de corrente iônica para a liga 2198-T8 em solução 0,005 mol L^{-1} de NaCl, (b) micrografia ótica evidenciando a superfície final após o ensaio (c-e) regiões em maiores magnificações das figuras (b).

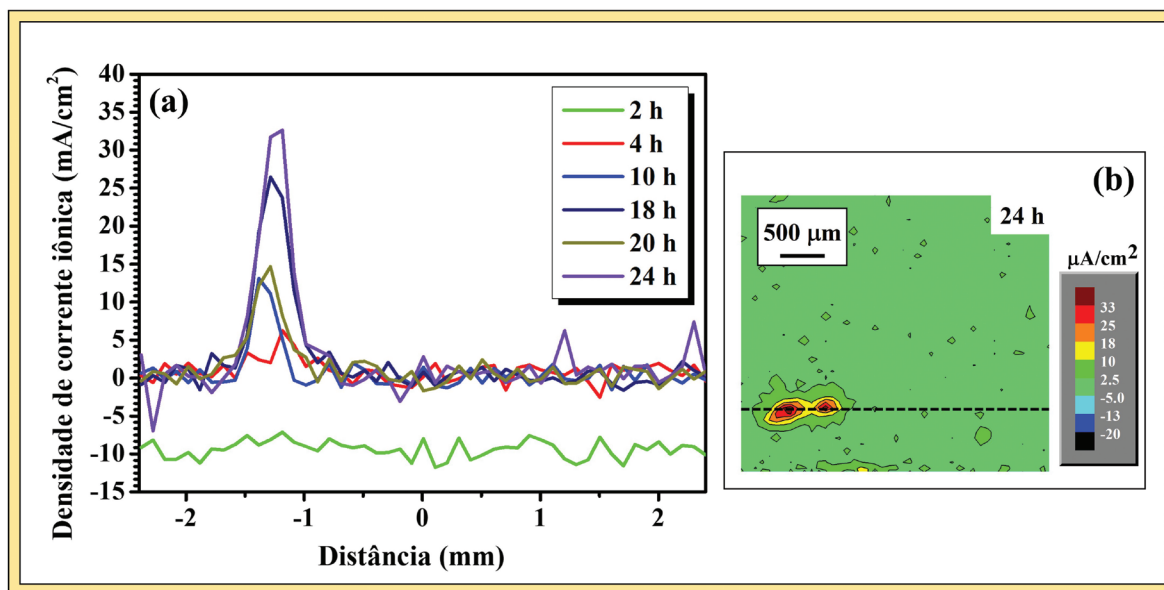


Figura 12: (a) Linhas de corrente correspondentes a figura (b); (b) mapas de densidade de corrente iônica para a liga 2198-T8 após 24h em solução 0,005 mol L⁻¹ de NaCl.

de CLS torna-se mais evidente quando são apresentadas as linhas de corrente em função do tempo de imersão, como mostra a Figura 12.

A Figura 12 mostra como a corrente varia no decorrer do ensaio, especificamente na região traçada. A corrente monitorada na superfície da liga apresentou altos valores, especificamente nos pontos de CLS, e acentuada variação da altura do pico de corrente ao longo do tempo de ensaio. Esta variação de corrente nos locais de CLS é claramente observada na linha tracejada no mapa da Figura 12, bem como nos picos de corrente monitorados nessa região ao longo do tempo de imersão. É possível observar que a mais alta atividade eletroquímica ocorreu para 24h. Desta forma, os resultados de SVET revelam com clareza a alta corrente localizada relacionada aos locais de CLS, demonstrando que a microestrutura, particularmente a fase T1 na liga 2198-T8, afeta o processo de corrosão da liga. Outro aspecto a ser destacado, é a variação da corrente nos locais associados a CLS no decorrer do ensaio, em que a diminuição de corrente é associada ao acúmulo de produtos de corrosão e seu desprendimento da superfície. De fato, isso foi confirmado pelos resultados apresentados nas Figuras 11 (f–g). Esse tipo de comportamento também foi observado em outras de ligas de Al quando caracterizadas pela técnica de SVET [12, 22, 25].

Os resultados obtidos neste estudo podem ser explicados por meio do processo de conformação ao qual a liga é submetida durante o processo de fabricação, como ilustra a Figura 13.

Nos tratamentos termomecânicos a deformação plástica pode ser realizada antes, após, ou intercalada com o tratamento térmico [57, 58]. As conformações plásticas mais comuns nas ligas de alumínio voltadas para a indústria aeronáutica são a extrusão e a laminação [9]. A Figura 13 (a) apresenta o esquema de um processo de conformação (laminação). A influência do tratamento termomecânico na microestrutura da liga de Al-Cu-Li é apresentada na Figura 13 (b). A deformação plástica dos grãos depende da orientação dos mesmos e, conseqüentemente, alguns grãos são mais deformados do que outros (estágio 1 e 2). Assumindo que o grão B é mais deformado do que os grãos A e C, a densidade de fase T1 será maior dentro deste grão, (estágio 3). Durante o processo corrosivo (estágio 4) os elementos mais ativos eletroquimicamente na fase T1 (Al e Li) são preferencialmente dissolvidos, ocorrendo o enriquecimento em cobre, e, conseqüentemente, a inversão de polaridade com a matriz da liga passando a ser anódica em relação à sua vizinhança. Na seqüência, ocorre o ataque intragranular [22, 23].

4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- (1) A resistência à corrosão da liga 2198-T8 avaliada por ensaios de imersão e eletroquímicos, em soluções contendo íons cloreto (Cl⁻), mostraram que a fase T1 (Al₂CuLi) é a principal responsável pelo processo de corrosão localizada desta liga.

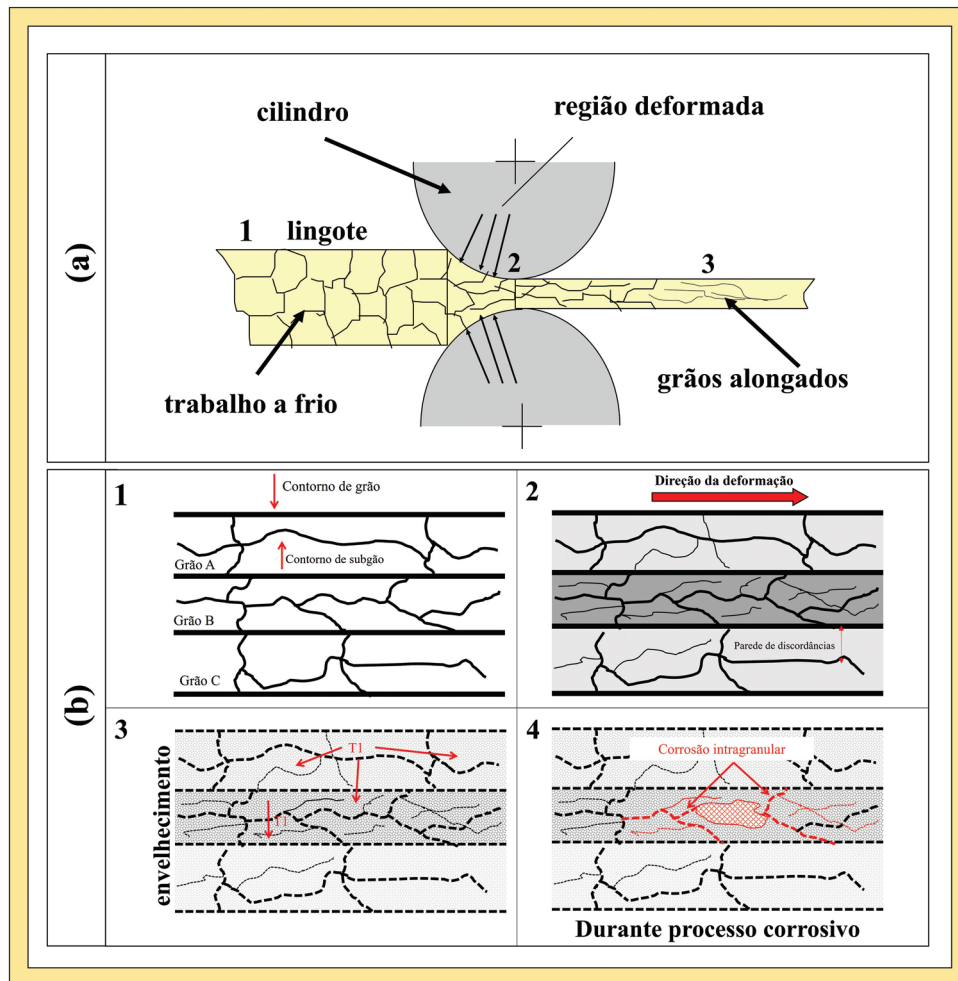


Figura 13: (a) Esquema do processo de conformação (laminação) e (b) diagrama esquemático que mostra a correlação entre tratamento termomecânico T8 (processo de conformação) na liga 2198 e o desenvolvimento da corrosão localizada severa (CLS): (1) microestrutura típica de extrusão; (2) microestrutura típica de trabalho a frio (escala de cinza mostra maior densidade de discordâncias na matriz); (3) microestrutura típica de tratamento térmico que favorece a precipitação (escala de cinza indica densidade de discordâncias e fração de fase T1 em relação à matriz da liga); (4) desenvolvimento da CLS. Adaptado de [2, 23, 56].

- (2) A presença desta fase está diretamente relacionada ao desenvolvimento da corrosão localizada severa (CLS). A análise da microestrutura mostrou alta densidade de fase T1 para a liga em estudo, e o desenvolvimento da corrosão localizada severa (CLS), o que foi confirmado pelos ensaios de visualização em gel, eletroquímicos e pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).
- (3) Mapas de densidade de corrente iônica, obtidos por SVET, revelaram a evolução dos locais de corrosão com o tempo de ensaio, sendo possível monitorar as correntes anódicas e catódicas na superfície da liga em função do tempo de exposição.
- (4) Os mais altos valores de corrente anódica foram obtidos nas regiões de CLS ao longo do ensaio, mostrando que o desenvolvimento da CLS está diretamente relacionado com o ataque à fase T1, preferencialmente localizada em grãos de maior densidade de discordâncias, resultando na maior atividade eletroquímica observada nestas regiões.
- (5) O acúmulo dos produtos de corrosão nas áreas relacionadas a CLS tem significativa influência nas medidas eletroquímicas localizadas obtidas por SVET.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP [Proc. 2019/18388-1 e 2022/06935-0] pelo financiamento da pesquisa de João Victor de Sousa Araujo.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ZOU, Y., CHEN, X., CHEN, B., “Corrosion behavior of 2198 Al - Cu - Li alloy in different aging stages in 3.5 wt % NaCl aqueous solution”, *Journal of Materials Research*, v. 33, n. 8, pp. 1011–1022, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2018.33>.
- [2] MA, Y., ZHOU, X., LIAO, Y., *et al.*, “Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: the role of grain orientation”, *Corrosion Science*, v. 107, pp. 41–48, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.018>.
- [3] MA, Y., ZHOU, X., THOMPSON, G.E., *et al.*, “Distribution of intermetallics in an AA 2099-T8 aluminium alloy extrusion”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, n. 1–2, pp. 46–53, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.014>.
- [4] CAVALIERE, P., DE SANTIS, A., PANELLA, F., *et al.*, “Effect of anisotropy on fatigue properties of 2198 Al-Li plates joined by friction stir welding”, *Engineering Failure Analysis*, v. 16, n. 6, pp. 1856–1865, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.09.024>.
- [5] MACRAE, C.M., HUGHES, A.E., LAIRD, J.S., *et al.*, “An examination of the composition and microstructure of coarse intermetallic particles in AA2099-T8, including Li detection”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 24, n. 4, pp. 325–17, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927618000454>. PubMed PMID: 29911517.
- [6] HUANG, J., LI, J., LIU, D., *et al.*, “Correlation of intergranular corrosion behaviour with microstructure in Al-Cu-Li alloy”, *Corrosion Science*, v. 139, n. May, pp. 215–226, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.011>.
- [7] LIN, Y., ZHENG, Z.Q., LI, S.C., “Effect of solution treatment on microstructures and mechanical properties of 2099 Al-Li alloy”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 14, n. 1, pp. 61–71, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2013.07.005>.
- [8] ZHANG, X., ZHOU, X., MA, Y., *et al.*, “The propagation of localized corrosion in Al-Cu-Li alloy”, *Surface and Interface Analysis*, v. 48, n. 8, pp. 745–749, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5890>.
- [9] RIOJA, R., LIU, J., “The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 43, pp. 3325–3337, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-012-1155-z>.
- [10] LI, J.F., LI, C.X., PENG, Z.W., *et al.*, “Corrosion mechanism associated with T1 and T2 precipitates of Al-Cu-Li alloys in NaCl solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 460, n. 1–2, pp. 688–693, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.072>.
- [11] WANHILL, R.J.H., “Aerospace applications of aluminum-lithium alloys”, In: Eswara Prasad, N., Gokhale, A. A., Wanhill, R.J.H. (eds), *Aluminum-lithium alloys: processing, properties, and applications*, Boston, Elsevier, pp. 503–535, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-401698-9.00015-X>.
- [12] MORETO, J.A., MARINO, C.E.B., BOSE FILHO, W.W., *et al.*, “SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication”, *Corrosion Science*, v. 84, pp. 30–41, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.001>.
- [13] MA, Y., ZHOU, X., HUANG, W., *et al.*, “Crystallographic defects induced localised corrosion in AA2099-T8 aluminium alloy”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 50, n. 6, pp. 420–424, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000237>.
- [14] MA, Y., ZHOU, X., HUANG, W., *et al.*, “Localized corrosion in AA2099-T83 aluminum-lithium alloy: the role of intermetallic particles”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 161, pp. 201–210, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.037>.
- [15] MA, Y., ZHOU, X., MENG, X., *et al.*, “Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al-Li alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 26, n. 6, pp. 1472–1481, 2016. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64252-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64252-8).
- [16] ABD EL-ATY, A., XU, Y., GUO, X., *et al.*, “Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: a review”, *Journal of Advanced Research*, v. 10, pp. 49–67, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.004>. PubMed PMID: 30034867.
- [17] GHOSH, R., VENUGOPAL, A., NARAYANAN, P.R., *et al.*, “Environmentally assisted cracking resistance of Al-Cu-Li alloy AA2195 using slow strain rate test in 3.5% NaCl solution”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, n. 2, pp. 241–249, 2017. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60028-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60028-1).

- [18] AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS, *ASM Handbook Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*, Materials Park, ASM International, 2001.
- [19] BUCHHEIT JUNIOR, R.G., MORAN, J.P., STONER, G.E., “Localized corrosion behavior of alloy 2090—the role of microstructural heterogeneity”, *Corrosion*, v. 46, n. 8, pp. 610–617, 1990. doi: <http://dx.doi.org/10.5006/1.3585156>.
- [20] PRASAD, N.E., RAMACHANDRAN, T.R., “Phase diagrams and phase reactions in Al-Li alloys”, In: Eswara Prasad, N., Gokhale, A.A., Wanhill, R.J.H. (eds), *Aluminum-lithium alloys: processing, properties, and applications*, Boston, Elsevier, pp. 94–97, 2013.
- [21] SOUSA ARAUJO, J.V., MILAGRE, M.X., FERREIRA, R.O., *et al.*, “Microstructural characteristics of the Al alloys: the dissimilarities among the 2XXX alloys series used in aircraft structures”, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, v. 9, n. 5, pp. 744–758, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s13632-020-00688-5>.
- [22] SOUSA ARAUJO, J.V., DONATUS, U., QUEIROZ, F.M., *et al.*, “On the severe localized corrosion susceptibility of the AA2198-T851 alloy”, *Corrosion Science*, v. 133, pp. 132–140, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.028>.
- [23] SOUSA ARAUJO, J.V., SANTOS BUGARIN, F., DONATUS, U., *et al.*, “Thermomechanical treatment and corrosion resistance correlation in the AA2198 Al-Cu-Li alloy”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 54, n. 7, pp. 575–586, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/1478422X.2019.1637077>.
- [24] ARAUJO, J.V., SILVA, R., MILAGRE, M., *et al.*, “Mecanismo de Evolução de Hidrogênio Durante A Corrosão da Liga 2198-T8 em meio contendo cloreto: uma abordagem eletroquímica”, *Química Nova*, v. 43, n. 8, pp. 1058–1065, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170598>.
- [25] ARAUJO, J., SILVA, R., VIVEIROS, B., *et al.*, “Compreendendo os mecanismos de corrosão de ligas de Al-Cu-Li: uma investigação através de técnicas eletroquímicas globais e locais”, *Química Nova*, v. 45, n. 6, pp. 680–689, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170874>.
- [26] ARAUJO, J.V.D.S., SILVA, R.M.P.D., DONATUS, U., *et al.*, “Microstructural, electrochemical and localized corrosion characterization of the AA2198-T851 alloy”, *Materials Research*, v. 23, n. 4, pp. e20200161, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0161>.
- [27] DONATUS, U., OLUWATOSIN, M., OLAYINKA, A., *et al.*, “Corrosion resistance of precipitation-hardened Al alloys: a comparison between new generation Al-Cu-Li and conventional alloys”, In: Dobrzański, L.A. (ed), *Advanced aluminium composites and alloys*, London, IntechOpen, pp. 159, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92807>.
- [28] HUGHES, A., BIRBILIS, N., MOL, J., *et al.*, “High strength al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection. recent trends process degrad alum alloy”, In: Ahmad, Z. (ed), *Recent trends in processing and degradation of aluminium alloys*, London, IntechOpen, pp. 223–262, 2011.
- [29] DORIN, T., VAHID, A., LAMB, J., “Aluminium lithium alloys”, In: Lumleu, R. N. (ed), *Fundamentals of aluminium metallurgy*, Cambridge, Elsevier, pp 387–43, 2012.
- [30] PROTON, V., ALEXIS, J., ANDRIEU, E., *et al.*, “The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium-copper-lithium alloy”, *Corrosion Science*, v. 80, pp. 494–502, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.060>.
- [31] DESCHAMPS, A., DE GEUSER, F., DECREUS, B., *et al.*, “Precipitation in Al-Cu-Li alloys: from the kinetics of T1 phase precipitation to microstructure development in friction stir welds”, In: *13th International Conference on Aluminum Alloys*, pp. 1145–1154, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118495292.ch172>.
- [32] HUANG, W., MA, Y., ZHOU, X., *et al.*, “Correlation between localized plastic deformation and localized corrosion in AA2099 aluminum-lithium alloy”, *Surface and Interface Analysis*, v. 48, n. 8, pp. 838–842, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5817>.
- [33] CHEN, B., LI, C.H., HE, S.C., *et al.*, “Corrosion behavior of 2099 Al-Li alloy in NaCl aqueous solution”, *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 12, pp. 1344–1353, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.121>.
- [34] BALBO, A., FRIGNANI, A., GRASSI, V., *et al.*, “Electrochemical behaviour of AA2198 and AA2139 in neutral solutions”, *Materials and Corrosion*, v. 66, n. 8, pp. 796–802, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/maco.201408059>.
- [35] DONATUS, U., TERADA, M., OSPINA, C.R., *et al.*, “On the AA2198-T851 alloy microstructure and its correlation with localized corrosion behaviour”, *Corrosion Science*, v. 131, pp. 300–309, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.001>.

- [36] DONATUS, U., SOUSA ARAUJO, J.V., SOUZA CARVALHO MACHADO, C., *et al.*, “The effect of manufacturing process induced near-surface deformed layer on the corrosion behaviour of AA2198-T851 Al-Cu-Li alloy”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 54, n. 3, pp. 205–215, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/1478422X.2018.1558932>.
- [37] SCAMANS, G.M., FROLISH, M.F., RAINFORTH, W.M., *et al.*, “The ubiquitous Beilby layer on aluminium surfaces”, *Surface and Interface Analysis*, v. 42, n. 4, pp. 175–179, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.3204>.
- [38] AFSETH, A., NORDLIEN, J.H., SCAMANS, G.M., *et al.*, “Effect of heat treatment on filiform corrosion of aluminium alloy AA3005”, *Corrosion Science*, v. 43, n. 11, pp. 2093–2109, 2001. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00014-2).
- [39] MORETO, J., GAMBONI, O., ROCHA, L., *et al.*, “Corrosion behavior of Al and Al-Li alloys used as aircraft materials”, *Corrosão e Protecção de Materiais*, v. 31, pp. 60–64, 2012.
- [40] MORETO, J.A., DOS SANTOS, M.S., FERREIRA, M.O.A., *et al.*, “Corrosion and corrosion-fatigue synergism on the base metal and nugget zone of the 2524-T3 Al alloy joined by FSW process”, *Corrosion Science*, v. 182, pp. 109253, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109253>.
- [41] ZHOU, X., LUO, C., MA, Y., *et al.*, “Grain-stored energy and the propagation of intergranular corrosion in AA2xxx aluminium alloys”, *Surface and Interface Analysis*, v. 45, n. 10, pp. 1543–1547, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5218>.
- [42] ASTM INTERNATIONAL, *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*, West Conshohocken, ASTM Special Technical Publication, 1985.
- [43] FISHMAN, A.P., “Introductory remark”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 401, n. 1, pp. vii–ix, 1982. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1982.tb25701.x>.
- [44] RAMANATHAN, L.V., *Corrosão e seu controle*, São Paulo, Hemus, 1997.
- [45] PANOSSIAN, Z., SANTOS, C., CARDOSO, J., *et al.*, “Interpretação de curvas de polarização”, In: *Intercor Abraco 2014*, Fortaleza, 19–23 May 2017.
- [46] GABLE, B.M., ZHU, A.W., CSONTOS, A.A., *et al.*, “The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Cu-Li-X alloy”, *Journal of Light Metals*, v. 1, n. 14, pp. 1–14, 2001. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00002-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00002-X).
- [47] ARAUJO, J.V., XAVIER, M., GABBARDO, A., *et al.*, “The effect of Tartaric-Sulfuric Acid (TSA) anodizing on the corrosion resistance of the AA7475-T761”. In: *ECS Meet Abstr MA2022-02*, pp. 2475–2475, 2022. doi: <https://doi.org/10.1149/MA2022-02142475mtgabs>.
- [48] QUEIROZ, F.M., MAGNANI, M., COSTA, I., *et al.*, “Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media”, *Corrosion Science*, v. 50, n. 9, pp. 2646–2657, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.041>.
- [49] GRILLI, R., BAKER, M.A., CASTLE, J.E., *et al.*, “Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 9, pp. 2855–2866, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.035>.
- [50] ZHANG, X., ZHOU, X., HASHIMOTO, T., *et al.*, “The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy”, *Corrosion Science*, v. 116, pp. 14–21, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.005>.
- [51] LEI, X., SAATCHI, A., GHANBARI, E., *et al.*, “Studies on pitting corrosion of Al-Cu-Li alloys Part I: effect of Li Addition by microstructural, electrochemical, in-situ, and pit depth analysis”, *Materials (Basel)*, v. 12, n. 10, pp. 1600, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma12101600>. PubMed PMID: 31100787.
- [52] GHANBARI, E., SAATCHI, A., LEI, X., *et al.*, “Studies on pitting corrosion of Al-Cu-Li alloys part ii: breakdown potential and pit initiation”, *Materials (Basel)*, v. 12, n. 11, pp. 1786, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma12111786>. PubMed PMID: 31159471.
- [53] GHANBARI, E., SAATCHI, A., LEI, X., *et al.*, “Studies on pitting corrosion of Al-Cu-Li alloys part III: passivation kinetics of AA2098-T851 based on the point defect model”, *Materials (Basel)*, v. 12, n. 12, pp. 1912, Jun. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma12121912>. PubMed PMID: 31200533.
- [54] ISAACS, H.S., ADZIC, G., JEFFCOATE, C.S., “Whitney award lecture: visualizing corrosion”, *Corrosion*, v. 56, n. 10, pp. 971–978, 2000. doi: <http://dx.doi.org/10.5006/1.3294386>.
- [55] LUO, C., ALBU, S.P., ZHOU, X., *et al.*, “Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium-copper-lithium alloy in sodium chloride solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 658, pp. 61–70, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.185>.

- [56] FERREIRA, M., GELAMO, R., MARINO, C., *et al.*, “Effect of niobium oxide thin film on the long-term immersion corrosion of the 2198-T851 aluminium alloy”, *Materialia*, v. 22, pp. 101407, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101407>.
- [57] ZAVALETA-GUTIERREZ, N.E., POLO-BRICEÑO, E.R., ÑIQUE-GUTIERREZ, D.E., *et al.*, “Efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia mecánica, corrosión intergranular y exfoliación de la aleación de aluminio 7075”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 2, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0337>.
- [58] ROCHA, E., CAMARINHA, M., REIS, D., “Análise fractográfica da liga AA 7075-T6 submetida à fadiga na condição de tratamento RRA e nitretada a plasma”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 28, n. 1, pp. e20220305, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1517-7076-rmat-2022-0305>.