

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MICHELLE DIAS ALVES LAGE

**CORROSÃO EM MEIO SALINO DE UMA LIGA Al-Mg-Sc SUBMETIDA À
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO E AO
RECOZIMENTO EM TEMPERATURAS DE 523 A 773 K**

BELO HORIZONTE – MG

2021

MICHELLE DIAS ALVES LAGE

**CORROSÃO EM MEIO SALINO DE UMA LIGA Al-Mg-Sc SUBMETIDA À
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO E AO
RECOZIMENTO EM TEMPERATURAS DE 523 A 773 K**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Escola de Engenharia
da Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor
em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de
Superfícies.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientadora: Renata Braga Soares

BELO HORIZONTE – MG
2021

L174c

Lage, Michelle Dias Alves.

Corrosão em meio salino de uma liga Al-Mg-Sc submetida à deformação plástica severa por torção sob alta pressão e ao recozimento em temperaturas de 523 a 773K [recurso eletrônico] / Michelle Dias Alves Lage. - 2021.

1 recurso online (xvi, 79 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.
Coorientadora: Renata Braga Soares.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 73-79.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Corrosão - Teses. 3. Ligas de alumínio - Teses. 4. Microestrutura - Teses. 5. Torção - Teses.
I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Soares, Renata Braga.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Letícia Alves Vieira - CRB-6/2337

Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"CORROSÃO EM MEIO SALINO DE UMA LIGA AL-MG-SC SUBMETIDA À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO E AO RECOZIMENTO EM TEMPERATURAS DE 523 A 773 K"

Michelle Dias Alves Lage

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOCTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

61ª TESE APROVADA EM 29 DE NOVEMBRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 18:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Braga Soares, Professora Magistério Superior - Voluntária**, em 29/11/2021, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walney Silva Araujo, Usuário Externo**, em 29/11/2021, às 18:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lisete Cristine Scienza, Usuária Externa**, em 29/11/2021, às 18:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosa Maria Rabelo Junqueira, Membro**, em 29/11/2021, às 18:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Braga Figueiredo, Professor Titular-Livre Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 18:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1067560** e o código CRC **62E69A94**.

Dedico esse estudo à minha filha, Laís, que é minha força e inspiração para alcançar todos os meus objetivos. Espero, filha, que essa tese sirva de inspiração e incentivo para te fazer acreditar que o melhor caminho é o da educação e conhecimento. Que você, que logo iniciará sua trajetória escolar, tenha sempre o suporte necessário para se dedicar e possa voar longe, e que sinta sempre o prazer e a satisfação proporcionados pelo saber. Meu apoio e incentivo, você sempre terá!

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desse trabalho só foi possível porque tive apoio e colaboração de algumas pessoas muito importantes na minha vida, porém, acima de todas elas, vem, primeiramente, meu agradecimento a Deus. Agradeço a Ele por me permitir vivenciar a educação e a pesquisa de uma forma tão profunda, por me dar forças e saúde para seguir nos momentos difíceis e por me permitir conquistar mais um objetivo tão importante no meio da academia.

Agradeço à professora Vanessa Lins, minha orientadora. E aqui, meu agradecimento vai muito além dos conhecimentos passados, da disponibilidade, do aceite para orientar meu trabalho e de qualquer outra coisa que se relacione ao profissional. Meu agradecimento, além de tudo isso, se dá por sua humanidade, paciência, seu respeito pelas pessoas e por ter sido tão compreensiva e atenciosa durante as dificuldades que surgiram na minha vida pessoal durante o desenvolvimento dessa pesquisa. Esse seu jeito humano e gentil me trouxe o conforto que eu precisava nesses momentos e me fazia acreditar que seria possível continuar esse projeto. Você é uma inspiração para mim.

Aos professores Roberto Figueiredo e Pedro Henrique pela parceria e colaboração nesse trabalho. Obrigada pela confiança e por todo conhecimento compartilhado comigo durante todo esse período. Muito do que pude compreender nesse estudo se deve a explicações e estudos desenvolvidos por vocês anteriormente.

Agradeço à Mariana Duarte. Meus eternos agradecimentos a você, a quem pude confiar parte do meu trabalho e me ajudou com empenho e dedicação de quem desenvolve o próprio trabalho. Tenha certeza de que grande parte do que está aqui nesse documento só foi possível ser desenvolvida porque tive seu apoio e sua ajuda em tantos momentos.

Agradeço ao Marcus, meu esposo, por ser porto, ser conforto e me apoiar nessa jornada. Obrigada por acreditar junto comigo e por toda disponibilidade para ajudar em todos os momentos que sua presença se fez necessária nessa trajetória. Obrigada pela segurança e calma que você me transmite, isso me fez seguir nos momentos em que eu acreditava não ser possível continuar.

Agradeço imensamente aos meus pais, Fernanda e Geovani, e à minha irmã, Taís, por todo apoio e cuidado de sempre. Aos meus pais, agradeço especialmente o incentivo ao estudo, por me proporcionarem condições de me dedicar exclusivamente a ele, por serem incondicionais ao me apoiarem nas minhas decisões de seguir estudando e dedicando à vida acadêmica. Obrigada por me apresentarem, desde cedo, o universo da educação e conhecimento

que hoje tanto acredito e admiro. Obrigada por se doarem tanto a mim e à Taís para que tudo isso se tornasse possível.

À Renata Braga e ao Ricardo Adriano, agradeço por dividirem tanto, por me ensinarem tanto, por toda disponibilidade para me ajudar nos ensaios, principalmente os iniciais, por me ajudarem a compreender resultados, por dedicarem parte do tempo de vocês a mim e a esse estudo com tanta disponibilidade e boa vontade.

Agradeço à Fernanda, secretária da pós-graduação, por estar sempre disponível e disposta a nos ajudar, sempre com muita competência e atenção e, por fim, agradeço aos Departamentos de Engenharia Química e Engenharia Metalúrgica da UFMG pelo suporte necessário para conclusão desse trabalho e a CAPES, pelo financiamento e apoio disponibilizados durante todo o período de desenvolvimento desse estudo.

“Se eu fui capaz de ver mais longe, é porque estava de pé nos ombros de gigantes.”

Isaac Newton (1643 – 1727)

RESUMO

A influência das modificações na estrutura cristalina de um material provocadas por deformação plástica severa (SPD), como o processamento por torção sob alta pressão (*high-pressure torsion* - HPT) no comportamento de corrosão de materiais metálicos ainda não é bem compreendida. Esse estudo avaliou a influência do HPT no comportamento de corrosão de uma liga solubilizada de Al-3%Mg-0,2%Sc por meio de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização cíclica, análise de Mott-Schottky, espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) e cronoamperometria em solução de NaCl 3,5% (m/v). Observou-se que a corrente passiva decresceu após o processamento por HPT, indicando a formação de uma camada de óxido mais protetora na superfície da liga processada. As análises de Mott-Schottky confirmaram a alta eficiência de proteção da camada passiva no material processado por HPT pela baixa concentração de defeitos no óxido formado. O filme formado na liga solubilizada foi característico de semicondutor do tipo p e do tipo n, enquanto a liga processada por HPT apresentou apenas um comportamento de filme semicondutor do tipo n. As análises de EIE mostraram melhora na resistência à corrosão em meio salino após o processamento por HPT. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após os ensaios de corrosão. A fim de avaliar a influência do tamanho e distribuição dos grãos no comportamento de corrosão da liga, o material processado por HPT foi submetido a recozimento em diferentes temperaturas e a resistência à corrosão da liga recozida foi avaliada por meio de ensaios de EIE e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% (m/v). A análise dos diagramas de Nyquist e Bode indicou a melhor resistência à corrosão dos materiais que apresentaram uma distribuição de grãos mais uniforme e os dados de polarização indicaram maior densidade de corrente de corrosão para as amostras com estrutura de grão mais heterogênea. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e MEV e as imagens sugeriram maior sensibilidade à corrosão daquelas amostras que se mostraram com distribuição de grãos mais heterogênea após o processo de recozimento.

Palavras-Chave: Ligas de alumínio; Corrosão; Torção sob alta pressão; Microestrutura ultrafina; Distribuição de grãos.

ABSTRACT

Modification's influence in crystalline structure of a material caused by severe plastic deformation (SPD), such as high-pressure torsion (HPT) in the corrosion behavior of metallic materials is not yet well understood. This work evaluated the influence of HPT in the corrosion behavior of an Al-3%Mg-0.2%Sc as-cast alloy through electrochemical tests of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic polarization, Mott-Schottky analyses, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and chronoamperometry in a 3.5% (wt.%) NaCl solution. It was observed that the passive current decreased after processing by HPT, indicating the formation of a more protective oxide layer in the processed alloy surface. The Mott-Schottky analysis confirmed the high protection efficiency of the oxide layer in the processed material by the low defects concentration in the oxide formed. The film formed in the as-cast alloy was characteristic of type p and type n semiconductor, while the processed by HPT alloy just presented a film type n semiconductor behavior. The EIS analysis showed improvement in the corrosion resistance in saline environment after the HPT processing. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) after the corrosion tests. In order to evaluate the influence of grain size and distribution in the alloy corrosion behavior, the processed by HPT material was subjected to annealing in different temperatures and the annealed alloy corrosion resistance was evaluated through EIS and potentiodynamic polarization tests in 3.5% (wt.%) NaCl solution. Analysis of Nyquist and Bode diagrams suggested better corrosion resistance in materials the presented a more homogeneous grain distribution and the polarization data indicated higher corrosion current density to the samples which present a more heterogeneous grain structure. The materials were characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and SEM and the images suggested more corrosion sensibility in the samples that have a more heterogeneous grain distribution after annealing process.

Key words: Aluminum alloys; Corrosion; High-pressure torsion; Ultrafine microstructure; Grain distribution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da corrosão uniforme e dos três tipos de corrosão localizada (Adaptado de MCCAFFERTY, 2010).	25
Figura 2 - Diagrama de fases Al-Mg (Adaptado de ISLAM; MOSTAFA; MEDRAJ, 2014).	27
Figura 3 – Processamento de uma amostra através da técnica de torção sob alta pressão (Adaptado de EDALATI; HORITA, 2016).	30
Figura 4 - Estrutura de grãos da liga Al-3%Mg-0,2%Sc (a) solubilizada a 880 K por 1 h (MO) e (b) após processamento por 10 voltas de HPT a temperatura ambiente (MEV).	41
Figura 5 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para a liga solubilizada e processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.	42
Figura 6 - Diagrama de Nyquist para a liga solubilizada e processada por HPT após ensaio de corrosão em solução 3,5% (m/v) de NaCl após 1 hora de estabilização no OCP.	43
Figura 7 - Diagrama de Bode com o módulo da impedância e ângulo de fase versus frequência para as ligas solubilizada e processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v).	45
Figura 8 - Curvas de polarização cíclica da liga solubilizada e da liga processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.	46
Figura 9 - Imagens de MEV das superfícies da (a, b) liga solubilizada e (c, d) liga processada por HPT a (a,c) baixa e (b, d) alta magnitude obtidas após ensaio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% (m/v).	48
Figura 10 - Curva de Mott-Schottky para (a) liga solubilizada e (b) liga processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v) a frequência de 1000 Hz.	50
Figura 11 - Espectro de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s) para (a) liga solubilizada e (b) liga processada por HPT.	51
Figura 12 - Sinais de corrente medidos durante a cronoamperometria para a liga solubilizada e para a liga processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v).	52
Figura 13 - Imagens de microscopia de orientação para a liga Al-3%Mg-0,2%Sc processada por 10 voltas de HPT a 300 K e recozida nas temperaturas de (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 K, (e) 723 K e (f) 773 K. (Adaptado de PEREIRA, 2018).	55
Figura 14 - Representação de OCP após 1h de imersão em meio de NaCl 3,5% (m/v) para a liga após recozimento nas temperaturas entre 523 e 773 K.	56
Figura 15 - Diagrama de Nyquist da liga submetida a tratamento térmico a (a) 523, 573, 623 e 773 K e a (b) 673 e 723 K em meio de NaCl 3.5% (m/v) após 1h de estabilização do OCP... ..	58

Figura 16 - Diagrama de Bode para o (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase versus frequência em meio de NaCl 3.5% (m/v).	59
Figura 17 - Circuitos representando o comportamento de corrosão das amostras tratadas a (a) 523, 573, 623 e 773 K e (b) 673 e 723 K.	60
Figura 18 - Análise de impedância da liga após recozimento na frequência de 30 mHz.	63
Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga em solução de NaCl 3.5% (m/v).	64
Figura 20 - Imagens de MEV das superfícies da liga processada por HPT e recozida nas temperaturas de (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 K, (e) 723 K e (f) 773 K, de magnitude de 10000x, obtidas após ensaio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% (m/v).	66
Figura 21 - Análise de FTIR-ATR para a liga após recozimento e ensaios de corrosão eletroquímica de impedância e polarização potenciodinâmica.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das ligas de alumínio de acordo com a composição.	22
Tabela 2 – Comportamento de corrosão de ligas de alumínio processadas por HPT.	33
Tabela 3 - Ajuste dos parâmetros eletroquímicos para a liga solubilizada e para a liga processada por HPT.	44
Tabela 4 - Resultados da polarização cíclica para as ligas solubilizada e processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.....	47
Tabela 5 - Valores de ajustes dos parâmetros eletroquímicos para as amostras submetidas a tratamento térmico.....	61
Tabela 6 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras em meio de NaCl 3,5% (m/v).	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPE_{dl} – capacitância da dupla camada

CPE_{ox} – elemento de constante de fase

ECAP – *equal-channel angular pressing*

E_{corr} – potencial de corrosão

EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{pit} – potencial de pite

E_{prot} – potencial de proteção

FTIR-ATR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada

HPT – torção sob alta pressão (*high-pressure torsion*)

i_{corr} – densidade de corrente de corrosão

i_{pass} – densidade de corrente de passivação

L – indutância

LC – corrosão localizada não grave

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – microscopia óptica

OCP – potencial de circuito aberto

R_{ct} – resistência à transferência de carga

R_{ox} – impedância da camada de óxido

R_s – resistência do eletrólito

SLC – corrosão localizada severa

SPD – deformação plástica severa

W – elemento de Warburg

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – alumínio

C_{sc} – capacitância de cargas

Cu – cobre

e – carga do elétron

E – potencial aplicado

ε – constante dielétrica do óxido de alumínio

ε_0 – permissividade do vácuo

ε_{eq} – tensão de von Mises

E_{fb} – potencial de banda plana

Fe – ferro

h – altura da amostra

k – constante de Boltzmann

Li - lítio

Mg – magnésio

Mn – manganês

N – número de rotações

N_a – densidade de receptores

N_d – densidade de doadores

Pb – chumbo

r – raio da amostra

Sc – escândio

Sn – estanho

T – temperatura absoluta

Yb - itérbio

Zn - zinco

Zr – zircônio

SUMÁRIO

1. Introdução	18
2. Objetivo	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 Ligas de alumínio	21
3.2 Ligas de alumínio com magnésio e escândio	23
3.2 Corrosão localizada	25
3.2.1 Corrosão localizada das ligas de alumínio: partículas de segunda fase	26
3.3 Deformação Plástica Severa (SPD)	30
3.3.1 Torção sob alta pressão (HPT)	30
3.4 Corrosão de ligas de alumínio processadas por deformação plástica severa	32
3.5 Tratamento Térmico	34
3.5.1 Recozimento das ligas de Al-Mg-Sc	35
4. Metodologia.....	37
4.1 Material.....	37
4.2 Tratamentos iniciais no material	37
4.2.1 Solubilização	37
4.2.2 Processamento por torção sob alta pressão (HPT)	37
4.2.3 Recozimento	38
4.3 Ensaio eletroquímico	38
4.4 Caracterização Microestrutural.....	39
4.4.1 Microscopia Ótica (MO)	39
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	39

4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)	40
5. Resultados e Discussão.....	41
5.1 Efeito da torção sob alta pressão no comportamento de corrosão de uma liga solubilizada de Al-Mg-Sc em solução salina.....	41
5.1.1 Microestrutura	41
5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	42
5.1.3 Polarização Cíclica	46
5.1.4 Análise de Mott-Schottky	49
5.1.5 Análises de cronoamperometria	52
5.2 Análise da influência do tamanho e distribuição dos grãos no comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc após ser submetida ao processo de deformação plástica severa e a tratamento térmico	54
5.2.1 Microestrutura	54
5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	56
5.2.3 Polarização Potenciodinâmica.....	64
5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	67
6. Conclusão	69
7. Sugestões para trabalhos futuros	71
Referências bibliográficas	72

APRESENTAÇÃO

Este documento de tese de doutorado é apresentado em forma de tópicos que foram divididos de acordo com o assunto abordado em cada um deles. Dessa forma, os tópicos 1 e 2 tratam da introdução do trabalho e dos objetivos propostos, respectivamente.

O tópico 3 traz uma revisão de bibliografia a respeito do alumínio e suas ligas, em especial a liga Al-Mg-Sc, e a resistência à corrosão das ligas de alumínio. A revisão aborda ainda análises relevantes a respeito da microestrutura de ligas de alumínio e a interferência de alterações provocadas por deformação plástica severa e tratamentos térmicos na estrutura de grãos do material que irá afetar o comportamento frente a corrosão da liga.

O tópico 4 descreve toda a metodologia utilizada, abordando a deformação plástica severa, o processo de recozimento, as análises de corrosão e as caracterizações realizadas. Em seguida, o tópico 5 traz os resultados obtidos em todas as análises realizadas e a discussão a respeito de cada resposta do material aos ensaios propostos. Esse tópico foi dividido em duas partes, de forma que a primeira apresenta resultados referentes à influência do processamento de deformação plástica severa por torção sob alta pressão no comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc, e a segunda parte aborda resultados referentes à interferência do tamanho de grão e da forma como eles se distribuem na liga na resistência à corrosão desse material. Por fim, os tópicos 6 e 7 abordam as conclusões obtidas através desse estudo e ainda algumas sugestões para trabalhos a serem futuramente desenvolvidos, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio (Al) são bastante utilizadas nas indústrias automotiva e aeronáutica por se tratarem de um material que apresenta baixa densidade, condutividade térmica satisfatória e boas propriedades mecânicas proporcionadas pela adição de diferentes elementos de liga ao alumínio puro (LIU et al., 2021; PEREIRA et al., 2017; WANG; WANG; FU, 2014). Essas ligas são conhecidas por sua alta resistência à corrosão, devido, principalmente, à formação de uma camada passiva protetora, característica desse material.

A adição de magnésio (Mg) ao alumínio puro confere melhora nas propriedades mecânicas e de refinamento de grãos do material (PEREIRA et al., 2017) e melhora também o comportamento frente a corrosão dessas ligas (LIU et al., 2021; ARGADE; KUMAR; MISHRA, 2013). Outro elemento de liga que se mostra interessante é o escândio (Sc) que, adicionado ao alumínio puro ou à ligas de alumínio aumenta consideravelmente a temperatura de recristalização e melhora as propriedades mecânicas do material (SMOLA et al., 2007).

O entendimento do comportamento de corrosão de ligas de alumínio tem se tornando bastante importante e é de interesse de indústrias aeroespaciais que enfrentam um grande desafio relacionado à prevenção de fadigas e fissuras provocadas pela corrosão localizada a que essas ligas estão sujeitas quando expostas a ambientes agressivos, com teores consideráveis de umidade e íons cloreto, principalmente (HUANG et al., 2016).

Estudos têm demonstrado que o tamanho de grão é fator importante no comportamento de corrosão dos materiais (LIU et al., 2021). Sabe-se que a tendência à corrosão localizada, como corrosão por pite, diminui com a redução do tamanho de grão (LAGE et al., 2019), e que ligas Al-Mg com estrutura de grãos ultrafinos têm sido reportadas apresentando maior resistência à polarização quando comparadas às ligas convencionais (ARGADE; KUMAR; MISHRA, 2013).

É sabido que processamentos por deformação plástica severa (SPD) têm se mostrado bastante eficientes em melhorar as propriedades mecânicas de materiais metálicos (HAMAD; YANG; KO, 2016; SABIROV; MURASHKIN; VALIEV, 2013). Entre as técnicas de deformação plástica severa, o processamento por torção sob alta pressão, HPT, tem se destacado por produzir materiais com estrutura de grãos ultrafinos e de alta dureza através da aplicação de deformação por torção sob altas pressões hidrostáticas em amostras em formato de discos (SILVA et al., 2017; ZHILYAEV; LANGDON, 2008).

Excelentes propriedades de superplasticidade foram alcançadas em baixas temperaturas através do processamento por HPT, entretanto, essas propriedades foram reduzidas quando o

material foi submetido à temperaturas superiores a 623 K quando comparado com materiais submetidos a outros tipos de SPD, como *equal-channel angular pressing* (ECAP), por exemplo (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

A redução do tamanho de grão promovida pelo HPT é bastante interessante quando se pensa em resistência mecânica, entretanto, essa condição compromete a ductilidade visto que o material passa a apresentar baixa taxa de encruamento e, usualmente, baixa sensibilidade à taxa de deformação na temperatura ambiente (ANDREAU et al., 2014; ZHA et al., 2014).

Diante disso, o tratamento térmico de recozimento após a deformação plástica severa tem sido proposto como um método capaz de aumentar a ductilidade desses materiais por meio da redução da densidade de deslocamentos e pela reorganização dessas estruturas na forma de subgrãos (ANDREAU et al., 2014); no entanto, seu efeito é deletério à resistência mecânica e pode levar ao crescimento significativo dos grãos (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

Embora muitos estudos tenham se desenvolvido no intuito de avaliar o comportamento de corrosão de ligas de alumínio (LIU et al., 2021; WANG; WANG; FU, 2014), o efeito da deformação plástica severa por HPT nesses materiais ainda não é bem compreendido. Sabe-se que, geralmente, há redução do processo de corrosão localizada, como corrosão por pite, quando se proporciona redução do tamanho de grão do material (MIYAMOTO, 2016), entretanto, o refinamento provocado pela deformação plástica severa está associado a um aumento significativo de outros defeitos cristalinos na estrutura do material. Portanto, torna-se interessante e foi objetivo desse estudo analisar o comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc e comparar as respostas desse material a ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização cíclica, Mott Schottky e cronoamperometria antes e após ser processado por SPD por HPT a 6 GPa, 300 K de temperatura e rotação de 10 voltas.

Além disso, o comportamento de corrosão de materiais submetidos a tratamento térmico após processamento por HPT ainda é pouco explorado e merece especial atenção uma vez que microestruturas com diferentes distribuições e tamanho médio de grão são geradas por este procedimento e podem interferir de maneira significativa na resistência à corrosão do material. Dessa forma, esse estudo objetivou, também, investigar, por meio de ensaios eletroquímicos, a influência do tamanho de grão e a forma como eles se distribuem na matriz do metal no comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc após esse material ser submetido a processamento de SPD por HPT, seguido de tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 523, 573, 623, 673, 723 e 773 K.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc, avaliando como o processamento por deformação plástica severa por torção sob alta pressão e o tratamento de recozimento subsequente interferem na microestrutura e, consequentemente, na resistência à corrosão do material em meio salino.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de se alcançar o objetivo proposto, outros objetivos são definidos de forma a estudar o comportamento de corrosão do material em algumas etapas, descritas a seguir:

- Analisar o comportamento de corrosão por meio de análises eletroquímicas da liga Al-3%Mg-0,2%Sc apenas solubilizada, antes de ser submetida ao processo de SPD por HPT.
- Analisar o comportamento de corrosão desta liga após ser submetida ao processamento por HPT e comparar as respostas obtidas nas duas condições.
- Avaliar o comportamento de corrosão das amostras submetidas ao tratamento térmico de recozimento em seis temperaturas diferentes após o processamento por HPT, visando sua correlação com o tamanho e uniformidade dos grãos.
- Realizar a caracterização das amostras por XPS, FTIR-ATR e MEV a fim de identificar o óxido formado e analisar a superfície do material após ser submetido a ensaios de corrosão em meio de NaCl 3,5% (m/v).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIGAS DE ALUMÍNIO

A aplicação de ligas de alumínio na indústria tem apresentado crescente interesse devido, principalmente, à possibilidade de substituição de componentes estruturais mais pesados, geralmente fabricados em aço, por peças mais leves que proporcionam menor consumo de energia e, conseqüentemente, redução na emissão de poluentes no caso de veículos a motor (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017b). Essas ligas atraem atenção de indústrias de construção civil, automotiva e aeroespacial por apresentarem alta resistência mecânica e baixo peso, além de boa condutividade térmica e elétrica. Além disso, trata-se de um material que apresenta alta resistência à corrosão devido à formação de um filme óxido protetor em sua superfície quando exposto a ambientes contendo oxigênio em temperatura ambiente (TANG et al., 2020; LAGE et al., 2019).

O alumínio e suas ligas também se mostram bastante interessantes quando se pensa em transporte marítimo, que representa cerca de 90% do transporte de mercadorias no mundo. O ambiente marítimo, devido à presença de íons cloreto na água, organismos marinhos, vento e ondas, é altamente propício à corrosão dos metais, de forma que perdas econômicas consideráveis são geradas devido a essa condição. Sendo assim, o alumínio e suas ligas se mostram interessantes por propiciarem redução da ocorrência de corrosão e tornam-se um dos principais componentes na fabricação de embarcações marítimas (ZHU et al., 2019).

Geralmente, o alumínio se caracteriza por apresentar baixa miscibilidade com outros metais em equilíbrio térmico. É comum, nessa situação, a formação de fases intermetálicas, ainda que sejam adicionados baixos teores de elementos de liga e, juntamente com a formação de fases metaestáveis, essa característica confere às ligas de alumínio uma boa resistência mecânica, sendo o endurecimento por envelhecimento uma de suas propriedades que garante essa condição (DUMITRASCHKEWITZ et al., 2018).

A família das ligas de alumínio é definida de acordo com a forma e com os principais elementos de liga presentes no material, como é descrito na Tabela 1. Entre as ligas de alumínio, as ligas das séries AlCuMg (2XXX) e AlZnMg (7XXX) são as que apresentam a maior resistência mecânica. São ligas utilizadas, principalmente, em aplicações aeronáuticas. A série AlMgSi (6XXX) apresenta resistência mecânica inferior se comparada às anteriores, porém, apresenta boa formabilidade, boa soldabilidade e bom comportamento de corrosão, de forma

que essa é a série mais importante no meio comercial entre os três grupos clássicos de ligas de alumínio susceptíveis à tratamento térmico (DUMITRASCHKEWITZ et al., 2018).

Tabela 1 - Classificação das ligas de alumínio de acordo com a composição.

Forma	Classificação	Elementos de liga	Propriedades
Fundida	Especial	Si + Mg, Cu, Zn	Boa fluidez, boa soldabilidade e alta resistência à corrosão e ao desgaste
Forjada	1XXX	-	Excelente resistência à corrosão e alta condutividade térmica e elétrica
Forjada	2XXX	Cu + Mg, Fe, Mn, Zn, Zr	Alta resistência mecânica e dureza e baixa resistência à corrosão
Forjada	3XXX	Mn + Cu, Mg, Si, Fe	Resistência mecânica moderada e boa resistência à corrosão
Forjada	4XXX	Si + Fe, Cu, Mg, Mn	Baixo ponto de fusão, baixo peso e boa resistência ao desgaste
Forjada	5XXX	Mg + Mn, Si, Fe, Zn	Resistência mecânica moderada a alta e boa resistência à corrosão
Forjada	6XXX	Mg – Si + Zn, Fe, Mn	Alta soldabilidade, excelente resistência à corrosão e resistência mecânica moderada
Forjada	7XXX	Zn – Mg + Si, Fe, Cu, Zr, Ag	Resistência mecânica muito alta, excelente resistência à fadiga e o maior potencial de envelhecimento
Forjada	8XXX	Sn, Ni, Si, Fe, Li	Depende dos elementos de liga utilizados

(Adaptado de ABOULKHAIR et al., 2019).

As ligas da série 1XXX podem ser aplicadas em inúmeras situações, mas são mais comumente utilizadas em materiais elétricos, embalagens de alimentos, aplicações químicas e

petroquímicas e em componentes de construção (ABOULKHAIR et al., 2019). Ligas da série AlMnCu (3XXX) são bastante utilizadas em trocadores de calor, como sistemas de ventilação e ar condicionado, e também são amplamente aplicadas em materiais domésticos, como utensílios de cozinha, por exemplo. Uma combinação de propriedades mecânicas moderadas, condutividade térmica e boa resistência à corrosão garantem bom desempenho dessas ligas quando aplicadas nessas situações (LANZUTTI et al., 2019). Embora as ligas da série 3XXX sejam classificadas como não tratáveis termicamente, elas atraem especial atenção para aplicações em temperaturas elevadas por apresentarem boa conformabilidade e soldabilidade (LI; ZHANG; CHEN, 2017).

Em relação às ligas da série AlSiFe (4XXX), por apresentarem baixo peso e boa resistência ao desgaste, são amplamente utilizadas em peças automotivas como cilindros, cabeçotes e freios. Elementos como Fe, Cu e Mg podem ser adicionados a essas ligas a fim de melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica do material (MA et al., 2021).

As ligas AlMgMn (5XXX) têm recebido uma atenção especial, sendo propostas como uma alternativa ao aço como material estrutural com o intuito de reduzir pesos estruturais, aumentando, conseqüentemente, a eficiência geral do combustível em meios de transporte marítimos, automotivos e aeronáuticos devido à sua boa relação de resistência mecânica e peso (D'ANTUONO et al., 2017). Por fim, as ligas da série 8XXX são, muitas vezes, utilizadas em revestimentos de asas de aeronaves, corpo de mísseis, peças rotativas de motores de aeronaves e de turbinas a gás (ABOULKHAIR et al., 2019).

Diante disso, pode-se dizer que as ligas de alumínio se mostram interessantes para aplicações que requerem alta resistência mecânica, baixo peso, boa resistência ao desgaste e à corrosão, atraindo crescente atenção de indústrias, principalmente àquelas dos ramos automotivo e aeronáutico (REVILLA et al., 2020).

3.2 LIGAS DE ALUMÍNIO COM MAGNÉSIO E ESCÂNDIO

As ligas Al-Mg, em especial, têm atraído bastante atenção devido a sua ampla aplicação em meios de transporte utilizados tanto em ambiente terrestre quanto marítimo por apresentarem alta resistência mecânica, alta formabilidade, boa resistência à corrosão e soldabilidade (MENG et al., 2016). Tem-se observado que o aumento do teor de Mg adicionado à liga promove um aumento considerável na resistência mecânica do material (TANG et al., 2020). Isso ocorre porque o Mg promove um endurecimento por tensão adicional além de

refinamento de grãos quando a liga é submetida ao processo de SPD (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017b).

Entretanto, altos teores de Mg (cerca de 3,5%) provocam aumento da densidade de contornos de grão na liga e consequente formação da fase β , quando exposta a ambientes com temperatura variando entre 50 e 200°C, favorecendo a formação de uma região anódica no material. Dessa forma, a liga se torna mais susceptível à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão quando aquecida por determinado período de tempo (TANG et al., 2020; MENG et al., 2016). Esse fator se torna importante quando se observa que um terço dos casos de falhas em estruturas dos materiais é causado por danos de corrosão, sendo a corrosão intergranular apontada como um dos tipos de corrosão mais perigosos entre os observados (KRYMSKIY et al., 2017).

Uma das formas de promover alterações microestruturais em metais, incluindo o alumínio e suas ligas, consiste em submeter o material ao processamento por SPD. Observa-se que esse procedimento promove a formação de novos grãos no material através da transformação de contornos de grão de baixo ângulo em contornos de grão de ângulos maiores por meio da tensão induzida ao material durante o processamento, de forma que esta transformação é acompanhada por uma recuperação dinâmica dos grãos (SITDIKOV et al., 2018).

Após processamento por SPD, as ligas Al-Mg, com diferentes percentuais de Mg em massa, apresentam uma estrutura de grãos bastante finos e maior resistência mecânica. Entretanto, esse material sofre recristalização precoce e ocorre crescimento do grão quando o processamento por SPD é seguido por aquecimento a temperaturas relativamente baixas, limitando, consequentemente, a aplicação desses materiais como componentes estruturais. Assim, a adição de Sc ao material objetiva melhorar a estabilidade térmica destas ligas através da formação dos precipitados Al_3Sc , que se mostram efetivos na estabilização dos grãos ultrafinos formados durante a SPD, ainda que a altas temperaturas (TANG et al., 2020; PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a; AVTOKRATOVA et al., 2016), atuando de forma a inibir a recristalização do material (FANG et al., 2021).

Estudos demonstram que a adição de Sc e Zr provocam uma distribuição descontínua e uniforme da fase β na matriz do material, contribuindo bastante com o aumento da resistência à corrosão da liga (TANG et al., 2020). Desta forma, as ligas Al-Mg-Sc têm atraído bastante atenção de pesquisadores e de indústrias em geral devido ao fato de apresentarem excelente resistência mecânica e boas propriedades de superplasticidade (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017b).

3.2 CORROSÃO LOCALIZADA

A corrosão uniforme e a corrosão localizada são os principais tipos de corrosão existentes. A Figura 1 mostra um esquema no qual a corrosão uniforme e três tipos de corrosão localizada são ilustrados.

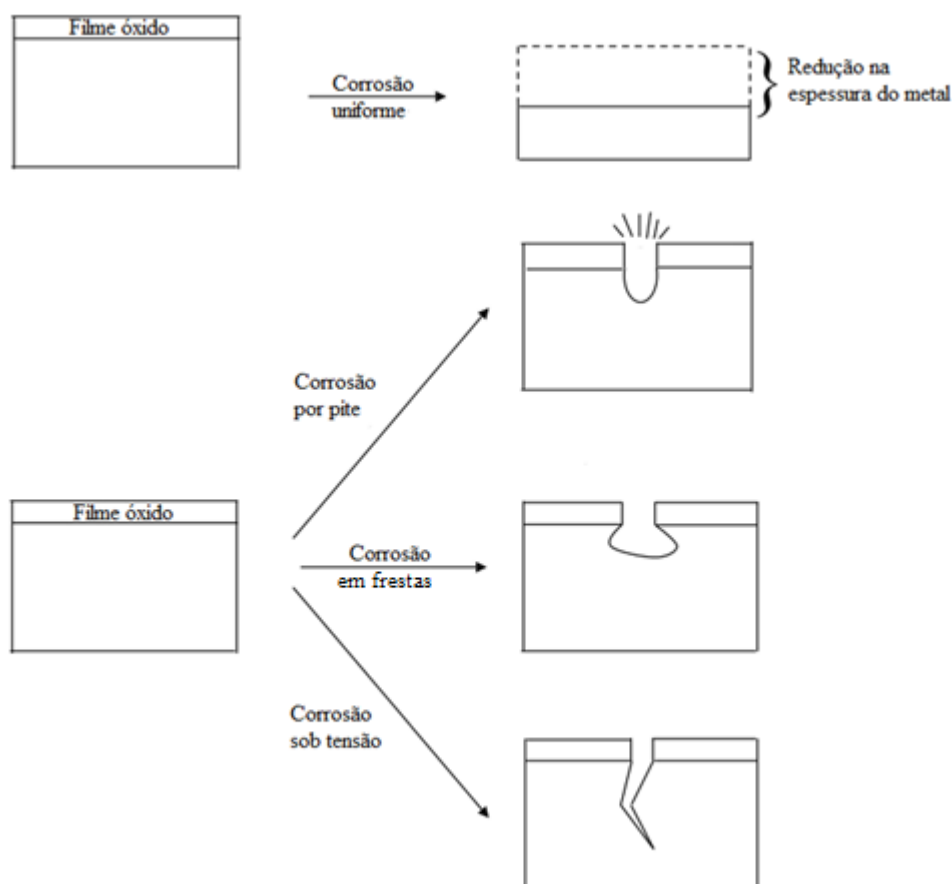


Figura 1 - Representação esquemática da corrosão uniforme e dos três tipos de corrosão localizada (Adaptado de MCCAFFERTY, 2010).

Na corrosão uniforme, o metal é atacado de maneira uniforme em toda sua superfície, ou seja, nenhuma parte da superfície do metal é mais atacada que outra. Dessa forma, quando ocorre corrosão uniforme, o material vai se tornando mais fino até que, em determinado momento, eventualmente apresenta falha. Um exemplo comum de corrosão uniforme consiste na corrosão de ferro ou aço em ambientes externos agressivos. Nesses casos, as regiões de anodos e catodos mudam suas posições ao longo do tempo e ocupam toda a superfície do metal, tendo como efeito o ataque do material de maneira uniforme (MCCAFFERTY, 2010).

Ao contrário do que ocorre no processo de corrosão uniforme, na corrosão localizada, as posições das regiões anódicas e catódicas são fixas de forma que a corrosão fica limitada a acontecer apenas em determinadas partes da superfície do metal. As formas de corrosão localizada mais comuns são corrosão por pite, corrosão em frestas e corrosão sob tensão, de forma que na primeira o material é atacado em determinado local fixo na superfície do metal, onde ocorre quebra do filme protetor, normalmente provocada por ataque de íons cloreto; na segunda o metal é atacado de forma localizada, em espaços estreitos, onde a movimentação de fluidos é bastante limitada e, por fim, na terceira, a combinação de ambiente químico e tensão aplicada inicia a formação de trincas frágeis no metal, comprometendo sua estrutura (MCCAFFERTY, 2010).

Em se tratando de indústrias aeroespaciais, um dos maiores desafios relacionados à manutenção de aeronaves consiste em prevenir fadigas e fissuras provocadas pela corrosão localizada a que as ligas de alumínio são susceptíveis devido, principalmente, ao ambiente agressivo a que elas são expostas (HUANG et al., 2016). Com a formação do filme passivo protetor, o processo de corrosão localizada tende a ocorrer em defeitos formados no filme em locais enfraquecidos por ataque de íons cloreto, embora heterogeneidades químicas ou físicas também possam atuar como locais de nucleação preferenciais (LAGE et al., 2019).

A corrosão localizada se desenvolve, mais frequentemente, ao longo dos contornos de grão ou nas regiões interfásicas e, normalmente, está relacionada à formação de pites, tendo como força motriz a diferença de potencial eletroquímico que ocorre nas interfaces matriz/partícula. Além disso, a profundidade da corrosão localizada depende, principalmente, do tamanho e da estrutura do grão e dos contornos de grão do material. O processo ocorre, basicamente, por meio de um estágio de nucleação, controlado pela homogeneidade de distribuição e morfologia dos componentes das fases, e outro estágio de crescimento dos defeitos gerados, que é influenciado pela estrutura do grão (KRYMSKIY et al., 2017).

3.2.1 Corrosão localizada das ligas de alumínio: partículas de segunda fase

Na literatura, existem inúmeros estudos relacionados à influência de partículas de segunda fase no comportamento de corrosão localizada de ligas de alumínio (DAI et al., 2021). Existem partículas de segunda fase, como Al_2CuMg e Al_3Mg_2 , que são anódicas à matriz de Al e corroem preferencialmente em relação à matriz de Al circundante. Por outro lado, existem partículas de segunda fase como Al_2Cu e AlFeMnSi , por exemplo, que são, muitas vezes,

catódicas à matriz de Al e provocam trincheiras periféricas na matriz adjacente circundante a essas partículas de segunda fase, pela corrosão da matriz que circunda cada partícula (DONATUS et al., 2017).

A caracterização da corrosão localizada de ligas de Al tem sido bastante relacionada ao comportamento ou natureza dessas partículas de segunda fase, porém, muitos autores consideram também a influência da energia armazenada nos grãos nos mecanismos da corrosão intergranular, sugerindo que maiores energias armazenadas nos contornos de grãos propiciam uma maior dissolução intergranular (DONATUS et al., 2017). Sabe-se que a condição de corrosão de uma liga de alumínio depende, principalmente, da distribuição, do tamanho e da quantidade de partículas da fase β contida no material (LU et al., 2020).

A Figura 2 mostra o diagrama de fases Al-Mg e as características da liga em relação ao percentual de Mg e temperatura do material. O diagrama de fases de Al-Mg apresentado consiste em uma fase líquida, uma solução sólida (fase β) de estrutura cristalina hexagonal, uma solução sólida de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (fase γ) e uma fase R de estrutura romboédrica na região de 42% de Mg. No diagrama, observa-se também uma solução sólida de Al com solubilidade máxima de 18,9% de Mg a 450°C e solução sólida de Mg com solubilidade máxima de Al de 11,8% a 437°C. Uma consideração importante é que a razão entre os raios atômicos de Al e Mg é de 1,12, relação que sugere alta solubilidade entre os sólidos (ISLAM; MOSTAFA; MEDRAJ, 2014).

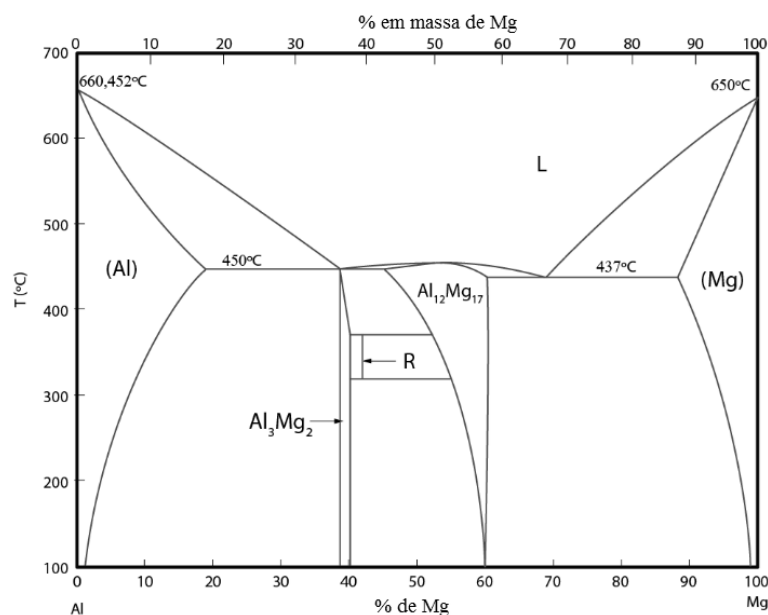


Figura 2 - Diagrama de fases Al-Mg (Adaptado de ISLAM; MOSTAFA; MEDRAJ, 2014).

Apesar de ligas de alumínio já terem sido empregadas na indústria aeroespacial, elas apresentam susceptibilidade à corrosão localizada, fazendo com que esse tipo de corrosão em ligas de alumínio seja extensivamente estudado (DONATUS et al., 2018). Investigar como ocorre a evolução da corrosão localizada em ligas de alumínio é muito importante, tal como identificar e classificar fatores predominantemente responsáveis pela susceptibilidade à corrosão localizada dessas ligas. Alguns autores associam a tendência à corrosão localizada à energia armazenada nos grãos e ao grau de deformação plástica do material, enquanto outros autores associam a susceptibilidade à corrosão à precipitação de fases em contornos de grãos ou mesmo dentro dos grãos (DONATUS et al., 2018).

Em ligas Al-Cu-Li, foram observadas duas formas principais de corrosão, que se diferem pela magnitude do ataque, que pode ser classificado como corrosão localizada não grave (LC) ou corrosão localizada severa (SLC), de forma que no LC, o ataque se relaciona à célula micro galvânica formada entre as partículas micrométricas e a matriz do material e no SLC o ataque geralmente se associa à fase ativa Al_2CuLi que provoca acoplamento galvânico devido à diferença de potencial entre essa fase e a matriz do material de forma que os grãos que apresentam maior quantidade dessa fase se mostram mais propensos aos ataques corrosivos (MACHADO et al., 2021; SILVA et al., 2021).

Para uma liga AA2024 submetida a processo de soldagem por fricção, Queiroz *et al.* (2019) observaram que o desenvolvimento de SLC está relacionado a aglomerados de partículas ricas em Cu, além da energia armazenada em grãos. A soldagem por fricção provoca uma distribuição desigual das partículas ricas em Cu e provoca também diferenças nos níveis de energia dos grãos (induzidas pelos diferentes graus de deformação) nas ligas, e a combinação desses dois fatores controla a susceptibilidade à corrosão do material (QUEIROZ et al., 2019).

He *et al.* (2021) investigaram, através de microscopia eletroquímica de varredura, o comportamento de corrosão de uma liga Al-Mg-Si em soluções aquosa e orgânica. Nesse estudo, foi observado que partículas intermetálicas da ordem de micrômetros podem ser facilmente atacadas por um eletrólito de corrosão caso uma camada de óxido protetora não se forme na superfície do material, ou caso essa camada não se mantenha intacta. Além disso, foi observado que o MgSi intermetálico presente na liga pode servir como um local eletroativo para reações catódicas durante o processo de corrosão em solução aquosa e que, após 24 horas de ataque corrosivo, o MgSi remanescente apresenta atividade catódica em comparação ao alumínio (HE et al., 2021).

Zheng *et al.* (2021) também associam a corrosão localizada em ligas Al-Mg-Si às partículas de segunda fase, sugerindo que a distribuição de tamanho, morfologia e continuidade

dessas partículas influenciam diretamente na propagação da corrosão nestas ligas. Embora as partículas de segunda fase normalmente melhorem as propriedades mecânicas do material, a redução na resistência à corrosão provocada por essas partículas desafia pesquisadores no sentido de tentar equilibrar as propriedades mecânicas e resistência à corrosão de ligas de alumínio em geral (ZHENG et al., 2021).

De acordo com Chen *et al.* (2018) a corrosão localizada se inicia através de pite, que evolui gradualmente para corrosão em frestas ou corrosão intergranular e, eventualmente, se propaga profundamente na estrutura do material, levando à formação de trincas ou falhas induzidas pelos processos de corrosão. Em estudo conduzido com ligas Al-Zn-Mg-Cu submetidas ao processo de envelhecimento, os autores associam o desenvolvimento de corrosão localizada nessas ligas à microestrutura estabelecida durante o tratamento térmico, mais especificamente a características dos contornos de grão e regiões adjacentes, de forma que a diferença de potencial entre os precipitados e a matriz provavelmente dá início ao processo de corrosão. Ainda segundo os autores, além da composição, a distribuição dos precipitados também interfere consideravelmente no início do processo de corrosão localizada desta liga (CHEN et al., 2018).

Li *et al.* (2018), ao analisar o comportamento de corrosão da liga Al-Zn-Mg-Cu, propõem a introdução de elementos como Sc, Zr, Yb e Cr nas ligas a fim de equilibrar resistência mecânica e resistência à corrosão. Liu *et al.* (2019) também estudaram o efeito do Cu e Sc em ligas Al-Zn-Mg-X e observaram que partículas intermetálicas contendo Cu, como partículas Al_2CuMg , por exemplo, desempenham um papel fundamental na iniciação e desenvolvimento de corrosão por pite devido à corrosão galvânica entre as partículas intermetálicas e a matriz de Al. Com relação ao Sc, os estudos mostraram considerável melhora na resistência à corrosão sob tensão da liga e esse comportamento foi associado à modificação dos contornos de grão e redução da diferença de potencial entre os precipitados e a matriz do metal. Sendo assim, a adição de Sc se mostra bastante interessante quando se trata da tentativa de combinar resistência à corrosão com boas propriedades mecânicas (LIU et al., 2019).

Portanto, o comportamento de corrosão das ligas de alumínio é complexo. Geralmente, fatores microestruturais responsáveis pela iniciação e propagação da corrosão localizada variam significativamente entre diferentes ligas e condições de tratamento térmico a que são submetidas, de forma que cada caso deve ser estudado individualmente a fim de se obter melhores respostas para as análises de comportamento de corrosão desses materiais (QUEIROZ et al., 2019).

3.3 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (SPD)

Estudos relacionados ao processamento de metais, mais especificamente ao desenvolvimento de materiais com tamanho de grão na ordem de submicrômetros, têm levado ao conhecimento do comportamento de fluxo de materiais de microestrutura de grãos ultrafinos produzidos através de uma intensa deformação sem qualquer redução em outras dimensões da amostra (KAWASAKI; LEE; LANGDON, 2015). Entre as técnicas de processamento termomecânico, o processamento por SPD tem se mostrado bastante atrativo devido à capacidade de produzir amostras bastante densas com tamanho de grão extremamente pequeno, na ordem de submicrômetros ou até mesmo nanômetros, além de melhorar a homogeneidade na distribuição de impurezas e de partículas de segunda fase da amostra (SILVA et al., 2017). Devido ao significativo refinamento de grãos e alta densidade de deslocamentos promovidas pela deformação plástica severa, tem-se observado melhora considerável na resistência mecânica dos materiais submetidos a esse processo (SHAO et al., 2018).

Entre os diversos métodos de SPD, maior atenção tem sido destinada ao ECAP e, especialmente, ao HPT. Numerosos estudos indicam que o processamento por HPT promove maior refinamento dos grãos e maior resistência mecânica quando comparado ao processamento por ECAP (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

3.3.1 Torção sob alta pressão (HPT)

Torção sob alta pressão consiste em uma técnica de deformação plástica severa na qual a amostra é submetida a uma tensão de cisalhamento por torção sob alta pressão hidrostática (EDALATI; HORITA, 2016). O processo é ilustrado pela ilustrado pela Figura 3.

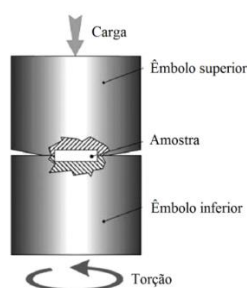


Figura 3 – Processamento de uma amostra através da técnica de torção sob alta pressão (Adaptado de EDALATI; HORITA, 2016).

O processamento por HPT permite trabalhar com materiais de baixa ductilidade devido à alta pressão gerada durante o processo, fazendo com que essa técnica seja capaz de produzir amostras com tamanho de grão geralmente menor do que as técnicas de processamento termomecânico convencionais (SILVA et al., 2017). Nesse tipo de processamento, a amostra em forma de disco é submetida a um processo de torção concomitantemente à aplicação de alta pressão de forma que a distribuição de tensão através do disco durante a torção pode, a princípio, ser descrita pela equação de von Mises, como sugere a equação 1, onde ϵ_{eq} equivale a tensão de von Mises, N corresponde ao número de rotações, r e h ao raio e à altura ou espessura da amostra em processamento, respectivamente (KAWASAKI; LEE; LANGDON, 2015).

$$\epsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (1)$$

Nas últimas duas décadas, tem-se notado crescente interesse pelo processamento de materiais através de técnicas de SPD, e o HPT tem se mostrado interessante não só pela possibilidade de refinamento de grãos, como também por conferir inúmeras outras características ao material, como melhor condição para a difusão atômica, alta densidade de defeitos como vacâncias, deslocamentos, transformações de fase alotrópica, alta resistência mecânica, alta dureza e alta ductilidade, superplasticidade, estabilidade térmica razoável, alta resistência à fadiga e desgaste, entre outros parâmetros. Gao *et. al*, (2011) também apontam maior resistência a corrosão como uma das características conferidas ao material após processamento por HPT (EDALATI; HORITA, 2016).

Entre os anos de 1935 e 1937, Bridgman avaliou amostras processadas por HPT através de raios-X a fim de entender se ocorria refinamento dos grãos durante o processamento. Segundo o autor, após atingir o estado estacionário, os grãos do material atingem uma estrutura microscópica, entretanto, foi observado que o grau de refinamento do grão difere de acordo com o material que é processado. O autor aponta, ainda, uma relação de dependência com os pontos de fusão e a capacidade de recristalização do metal à temperatura ambiente e o tamanho de grão atingido ao final do processo (EDALATI; HORITA, 2016).

Quando diferentes metais foram avaliados com relação à temperatura de fusão e a redução do tamanho de grão no estado estacionário após o HPT, foi observado que o tamanho de grão aumenta conforme a temperatura de fusão é reduzida, ou seja, metais com baixos pontos de fusão, como Zn, Pb, Sn e In apresentam menor grau de refinamento dos grãos enquanto o

tamanho de grão reduz significativamente em metais que apresentam altas temperaturas de fusão (EDALATI; HORITA, 2011).

Com relação à homogeneidade da microestrutura ao longo do raio do disco, os estudos apontam que, após o processamento por HPT, as amostras apresentam partículas relativamente maiores no centro dos discos e partículas menores e distorcidas nas bordas (EDALATI; HORITA, 2016).

Em estudo conduzido por Pereira *et. al*, (2017), foi observado que o processamento da liga Al-3%Mg-0,2%Sc por 10 voltas de HPT à temperatura ambiente gerou amostras com tamanho de grão na ordem de 140 nm. Entretanto, quando o material foi submetido a recozimento por uma hora com temperaturas entre 423 e 773 K, apesar de não ter sido observada redução considerável nas propriedades de dureza, houve aumento do tamanho do grão após recozimento a temperaturas superiores a 473 K, embora a 573 K os grãos ainda tenham se mantido ultrafinos e com distribuição razoavelmente uniforme nessa temperatura (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

3.4 CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO PROCESSADAS POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

É sabido que o processo de SPD aumenta consideravelmente a resistência mecânica do material através da redução do tamanho de grão e da alta densidade de deslocamentos proporcionada (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a; WANG et al., 2015), mas a relação com a resistência à corrosão ainda não está bem definida. Geralmente, observa-se que a corrosão localizada, como pite ou corrosão intergranular, diminui com a redução do tamanho de grão. Por outro lado, a redução do tamanho de grão por meio da deformação plástica severa leva a um aumento significativo de outros defeitos na estrutura cristalina do material (LAGE et al., 2019).

A Tabela 2 resume o histórico de análise do comportamento de corrosão de ligas de alumínio submetidas ao processo de deformação plástica severa por HPT. Ghosh, Gao e Starink (2012) observaram redução no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão em ligas Al-Zn-Mg-Cu processadas por HPT, sugerindo, através de ensaios de polarização, melhora no comportamento de corrosão das ligas processadas por HPT se comparado ao das demais ligas que não passaram por processos de deformação plástica severa (GHOSH; GAO; STARINK, 2012).

Em 2013, Nakano *et al.* avaliaram, através de testes eletroquímicos, o comportamento de corrosão por pite em ligas Al-Fe de tamanho de grão reduzido pelo processo de HPT, com diferentes teores de Fe em cada amostra. Foi observado que ligas com maiores teores de Fe sofreram corrosão mais acentuada devido ao fato de a corrosão ocorrer mais significativamente ao redor dos grandes precipitados formados nestas ligas. Entretanto, a observação mais interessante foi com relação ao filme de óxido formado. Observou-se que a espessura dos filmes de óxido de alumínio aumentou como resposta ao processo de HPT, proporcionando melhora na resistência à corrosão por pite nestas ligas como consequência do aumento da taxa de oxidação do alumínio que promove a repassivação imediata dos pites formados, mesmo que ocorram em um estágio inicial do processo (NAKANO et al., 2013).

Tabela 2 – Comportamento de corrosão de ligas de alumínio processadas por HPT.

Liga	Ensaio	Condições	Resultado observado	Referência
Al-Zn-Mg-Cu	Eletroquímico. OCP; Polarização potenciodinâmica.	Processamento por HPT a 4,0 e 6,0 GPa, 1, 3 e 5 rotações; Solução de NaCl 3,5% em massa.	Potencial e densidade de corrente de corrosão apresentaram valores menores se comparados aos das ligas que não foram submetidas ao HPT, sugerindo melhor comportamento de corrosão das ligas processadas.	(GHOSH; GAO; STARINK, 2012)
Al-Fe	Eletroquímico. OCP; Polarização potenciodinâmica; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	Processamento por HPT a 1,6GPa, 10 rotações a 1 rpm; Solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.dm ⁻³ e de NaCl8,46 mmol.dm ⁻³ a 298 K por 30 min.	Melhor resistência à corrosão por pite em ligas com menor teor de ferro; Melhora na resistência à corrosão por pite em ligas processadas por HPT.	(NAKANO et al., 2013)
Al-Si	Eletroquímico. OCP; Polarização potenciodinâmica; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	Processamento por HPT a 6,0 GPa, rotações entre ¼ e 10 a 1 rpm; Solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente por 1 hora.	Melhora na resistência a corrosão, principalmente em amostras que foram submetidas a altos números de rotações durante o HPT.	(WANG et al., 2015)

Wang *et al.* (2015) observaram melhora na resistência à corrosão de ligas Al-Si, que foi associada ao aumento de sítios ativos na amostra, à homogeneidade da microestrutura e à uniformidade de partículas de silício resultantes do refinamento de grãos proporcionado pelo processamento por HPT (WANG *et al.*, 2015).

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO

A propriedade de superplasticidade em metais é obtida através de uma estrutura de grãos ultrafinos acompanhada de uma recristalização com grãos de alto ângulo de desorientação e precipitados ou partículas de segunda fase. Esta última é imprescindível para garantir a superplasticidade do material visto que materiais processados por SPD são submetidos a altas temperaturas em várias etapas do processo e, caso as partículas de segunda fase não estejam presentes nestas etapas, pode ocorrer crescimento dos grãos e a superplasticidade pode ser comprometida (DINIZ *et al.*, 2016).

Processos de restauração microestrutural impactam significativamente nas propriedades mecânicas do material, sendo, muitas vezes, necessário tratá-lo termicamente a fim de melhorar essas propriedades. Os processamentos termomecânicos para este fim são de grande interesse científico e tecnológico visto que atuam diretamente no rearranjo e aniquilação de deslocamentos induzidas por deformações (BHAUMIK; MOLODOVA; GOTTSTEIN, 2010).

Estudos mostraram que o processo de tratamento térmico influenciou diretamente a resistência mecânica de ligas por provocar alteração da microestrutura, principalmente no tamanho e fração volumétrica dos precipitados localizados tanto na matriz quanto nos contornos de grão (LI *et al.*, 2016; QI *et al.*, 2016).

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para tratar termicamente um material, podendo-se citar como principais a solubilização, a têmpera, o envelhecimento, o endurecimento por precipitação e o recozimento. Para que seja possível realizar o tratamento térmico, é necessário que haja solubilidade entre as duas fases da liga em ampla faixa de temperatura e redução de solubilidade de uma fase em outra com a redução da temperatura (KAVALCO, 2011).

O processo de solubilização consiste no aquecimento da liga até uma temperatura suficientemente alta, próximo à temperatura do ponto de fusão, por um tempo longo o suficiente para alcançar uma estrutura de solução sólida homogênea possibilitada pela dissolução dos

elementos de liga dentro da matriz causada pelo aquecimento de forma que uma estrutura de fase única é atingida (DINIZ et al., 2016).

A têmpera pode ser realizada após a solubilização e consiste no resfriamento rápido do material para evitar a precipitação dos elementos de liga, mantendo uma solução sólida rica em solutos (KAVALCO, 2011).

O envelhecimento tem como objetivo produzir precipitados finos dispersos para dificultar o movimento das discordâncias durante a deformação. O comportamento do envelhecimento é afetado tanto pelo tempo quanto pela temperatura em que o processo é realizado uma vez que as propriedades mecânicas do material dependem do tamanho e da distribuição dos precipitados formados. Além disso, a taxa de resfriamento da temperatura de solubilização também interfere no resultado do envelhecimento, visto que essa condição está associada à supersaturação atingida pela liga (CAVAZOS; COLÁS, 1999).

Essa sequência constituída por solubilização - resfriamento rápido – envelhecimento caracteriza o processo denominado endurecimento por precipitação, um procedimento frequentemente empregado para melhorar a resistência da liga, sendo esse o principal mecanismo de fortalecimento de ligas de alumínio da série 2XXX (MOY et al., 2012).

Por fim, pode ser realizado também o recozimento, que consiste em um aquecimento seguido de resfriamento lento do material a fim de promover a precipitação dos elementos e compostos presentes na liga (KAVALCO, 2011).

3.5.1 Recozimento das ligas de Al-Mg-Sc

Tratamento térmico por recozimento consiste no aquecimento do material até uma temperatura elevada, por determinado período de tempo, seguido de um resfriamento lento. O processo de recozimento é, na maioria das vezes, realizado a fim de aliviar tensões do material, reduzir a dureza, aumentar a ductilidade ou mesmo para produzir uma microestrutura específica com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

O recozimento ocorre por meio de uma competição entre recuperação e recristalização para redução da energia armazenada no material. Normalmente, o processo de recuperação provoca redução da energia de deformação (ou seja, da força motriz da recristalização) e, como resultado, ocorre atraso da recristalização (SEPEHRBAND et al., 2015).

O efeito das partículas de segunda fase na recristalização está relacionado ao tamanho dessas partículas. Partículas grandes, maiores que $\sim 1 \mu\text{m}$, tendem a favorecer a recristalização

por estimularem a nucleação. Partículas pequenas normalmente dificultam a recristalização por fixarem os contornos de grãos recristalizados (SEPEHRBAND et al., 2015).

O tratamento térmico em uma faixa de 523 a 623 K provoca um significativo endurecimento por precipitação em ligas supersaturadas em Sc, com precipitados na faixa de 2 a 6 nm, completamente coerentes com a matriz de alumínio. Quando o processo passa a ocorrer a altas temperaturas, em uma faixa de 673 a 873 K, pode gerar uma distribuição densa de partículas Al_3Sc , de tamanho entre 20 e 100 nm que conferem um efeito estabilizador na estrutura do grão ou subgrão da liga, promovendo boa resistência a recristalização e melhora na superplasticidade do material (RØYSET; RYUM, 2005).

Observa-se que o recozimento dessas ligas numa faixa de 503 a 623 K ocorre dominado pela cinética de precipitação contínua. Para temperaturas entre 643 e 743 K, observa-se que o processo é dividido em duas fases, uma fase inicial rápida e uma fase final lenta. Especificamente a 723 K, observa-se que ocorre precipitação descontínua no primeiro estágio, sendo a fase rápida dominada por esse tipo de processo, enquanto a fase final, lenta, chamada de segundo estágio, só é iniciada quando a precipitação descontínua é cessada. Portanto, pode-se dizer que até aproximadamente uma temperatura de 583 K, a cinética de precipitação contínua domina o processo. Aproximadamente a 683 K, o processo passa a ser dominado pela precipitação descontínua. Por fim, acima de 763 K, o processo de precipitação ocorre em um único estágio (RØYSET; RYUM, 2005).

Apesar de haver estudos que se desenvolvem no intuito de avaliar o comportamento de corrosão de ligas de alumínio (LIU et al., 2021; WANG; WANG; FU, 2014), o efeito da deformação plástica severa por HPT nesses materiais ainda não é bem compreendido. Além disso, o comportamento de corrosão de materiais submetidos a tratamento térmico após processamento por HPT ainda é pouco explorado e, sabendo que microestruturas com diferentes distribuições e tamanho médio de grão são geradas por este procedimento e podem interferir de maneira significativa na resistência à corrosão do material, a investigação da influência do tamanho de grão e a forma como eles se distribuem na matriz do metal no comportamento de corrosão da liga $\text{Al-3\%Mg-0,2\%Sc}$ após esse material ser submetido a processamento de SPD por HPT, seguido de tratamento térmico de recozimento em seis temperaturas diferentes se tornou interessante e motivou esse estudo.

4. METODOLOGIA

A aquisição do material analisado nesse estudo e os tratamentos iniciais de solubilização, processamento por HPT, corte e recozimento foram realizados com a colaboração da Universidade de Southampton, no Reino Unido.

4.1 MATERIAL

Nesse estudo, foi utilizada uma liga Al-3%Mg-0,2%Sc (% em massa) adquirida da China Rare Metal Material Corporation (Jiangxi Province, China) no formato de barras forjadas com ~130 mm de comprimento e ~10 mm de diâmetro.

4.2 TRATAMENTOS INICIAIS NO MATERIAL

4.2.1 Solubilização

O material passou por tratamento térmico inicial a 880 ± 2 K durante 1 hora e foi então temperado em água fria a fim de desenvolver uma distribuição uniforme de grãos e maximizar a quantidade de escândio presente na solução sólida. Esse procedimento é similar ao de outros estudos utilizando esse material (PEREIRA, 2018; KOMURA et al., 2001).

4.2.2 Processamento por torção sob alta pressão (HPT)

Discos com espessura de ~1 mm foram cortados das barras após o tratamento térmico de solubilização e foram lixados com papel abrasivo chegando a uma espessura final de ~0,82 mm. Em seguida, os discos foram processados por HPT à temperatura ambiente (~300 K), comprimidos a uma pressão de 6 GPa durante 1 minuto, girados a uma taxa de rotação constante de 1 rpm em um total de 10 voltas (PEREIRA, 2018).

4.2.3 Recozimento

Após o processamento por HPT, a liga Al-Mg-Sc passou por recozimento nas temperaturas de 523 a 773 K, com intervalos de 50 K, durante 1 hora, e foram resfriadas ao ar até temperatura ambiente (PEREIRA, 2018).

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução aquosa de NaCl 3.5% (m/v) utilizando um potenciostato AutoLab PGSTAT 100N. Uma célula eletroquímica com três eletrodos foi utilizada contendo um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo de platina. O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl e os potenciais descritos referem-se a esse eletrodo à temperatura ambiente. A área exposta do material foi de $\sim 0,95 \text{ cm}^2$. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados após 1 hora de imersão para estabilização do potencial de circuito aberto. Os testes de EIE foram realizados na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz com amplitude de 20 mV em relação ao potencial de corrosão. O software ZView foi utilizado para ajustar os dados dos espectros de impedância.

Os ensaios de polarização foram realizados à temperatura ambiente logo após os ensaios de impedância e as curvas foram obtidas no potencial de circuito aberto (OCP) à taxa de varredura fixada em 1 mV/s. O potencial de corrosão (E_{corr}) foi obtido na estabilização do OCP. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , foi determinada como a interseção entre o potencial de corrosão com a linha reta da região de Tafel no ramo anódico. A direção de varredura foi revertida quando a densidade de corrente alcançou 1 mA.cm^{-2} . O potencial de pite foi obtido através do método da tangente.

A análise de Mott-Schottky foi realizada no filme passivo a uma frequência de 1 kHz utilizando sinal senoidal de 10 mV e passos de 20 mV na direção anódica.

A fim de avaliar a estabilidade da camada passiva, uma medida de cronoamperometria foi realizada utilizando potencial aplicado de 25 mV abaixo do potencial de pite durante 7000 segundos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.4.1 Microscopia Ótica (MO)

A microestrutura do material solubilizado foi analisada através do microscópio *Olympus BX51 optical microscope*. O material foi preparado por meio de lixamento convencional, polimento com pasta de diamante (1 μm) e polimento final com sílica coloidal (0,06 μm). Após o polimento final, a estrutura de grãos foi revelada através de ataque com solução aquosa de ácido fluorobórico (HBF_4) a 5%.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A liga processada por HPT foi analisada em posições localizadas a ~ 3 mm do centro da amostra utilizando o equipamento *JSM6500F thermal field emission scanning electron microscope* (SEM). As amostras utilizadas nessa análise foram preparadas através dos mesmos procedimentos adotados nas análises de MO.

As amostras utilizadas nos ensaios de corrosão foram inicialmente lixadas com lixa de #2000 mesh e, após os ensaios, foram analisadas através do MEV com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX, Quanta FEG 3D FEIBruker X Flash 4.0).

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A superfície do material após os ensaios de corrosão foi analisada através de espectroscopia fotoeletrônica de raio X utilizando equipamento *SPECS – Modelo Phoibus 100*. O espectro de alta resolução foi obtido através de radiação $\text{K}\alpha$ de um anodo de alumínio (energia do photon: 1486,6 eV/linha de 0,85 eV). O pico C1s do carbono adventício (284,73 eV) foi utilizado como referência para a calibração da energia do espectro. O ajuste do pico dos espectros de alta resolução foi realizado utilizando o *software* Casa XPS.

4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)

Os espectros de infravermelho foram medidos em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} em Espectrômetro Bruker, modelo Alpha II, utilizando cristal detector de diamante. A resolução do espectro foi de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EFEITO DA TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE UMA LIGA SOLUBILIZADA DE Al-Mg-Sc EM SOLUÇÃO SALINA

O processo de deformação plástica severa melhora significativamente as propriedades mecânicas de ligas de alumínio (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a). O processamento por torção sob alta pressão tem se mostrado interessante na produção de materiais com estrutura de grãos mais finos e, normalmente, de maior dureza através da aplicação simultânea de alta pressão e torção ao material (SILVA et al., 2017).

O estudo do comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc antes e após ser submetida ao processamento de SPD por HPT a 6 GPa, 300 K de temperatura e 10 voltas de rotação foi objetivo desse estudo. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.1.1 Microestrutura

A Figura 4 representa a estrutura de grãos da liga solubilizada, obtida através de microscopia ótica, e também da liga processada por HPT, obtida através de microscopia eletrônica de varredura.

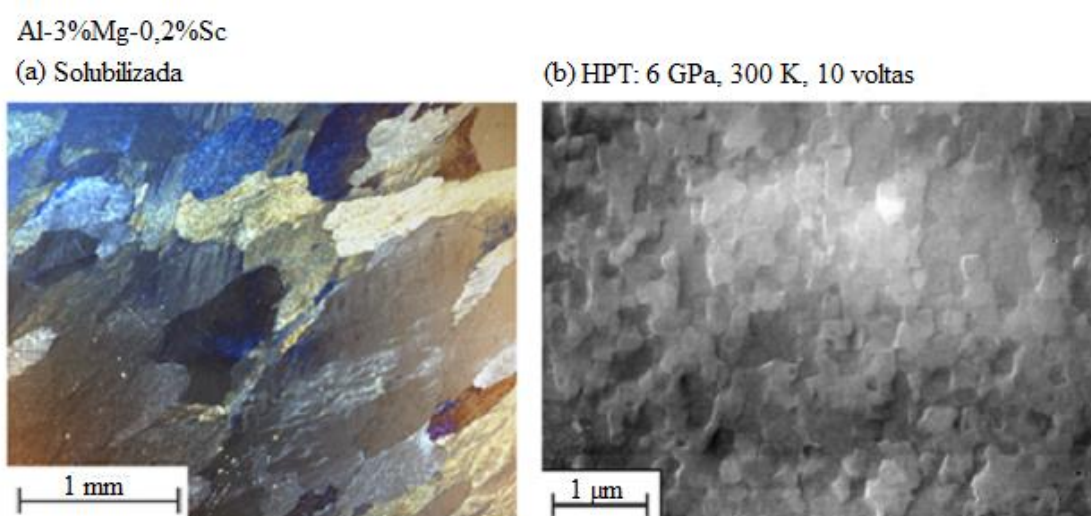


Figura 4 - Estrutura de grãos da liga Al-3%Mg-0,2%Sc (a) solubilizada a 880 K por 1 h (MO) e (b) após processamento por 10 voltas de HPT a temperatura ambiente (MEV).

Após processamento por HPT, observou-se redução considerável do tamanho de grão do material, reduzindo de aproximadamente 300 μm para cerca de 140 nm, concordando com valores já reportados em outros estudos que também analisaram a liga após processamento por HPT (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017b; SAKAI; HORITA; LANGDON, 2005). Além disso, a estrutura de grãos se mostrou distribuída de maneira homogênea ao longo de toda a área da amostra, como pode ser observado na imagem de MEV.

5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As curvas de evolução de OCP em ensaio de imersão por período de 1 hora da liga solubilizada e da liga processada por HPT são mostradas na Figura 5, na qual ficou evidenciado um potencial de corrosão mais positivo para a liga processada por HPT em relação ao potencial de corrosão da liga solubilizada, indicando maior nobreza da liga processada por HPT neste meio. O aumento do potencial de circuito aberto com o tempo indica formação de camada de produto de corrosão na superfície da liga.

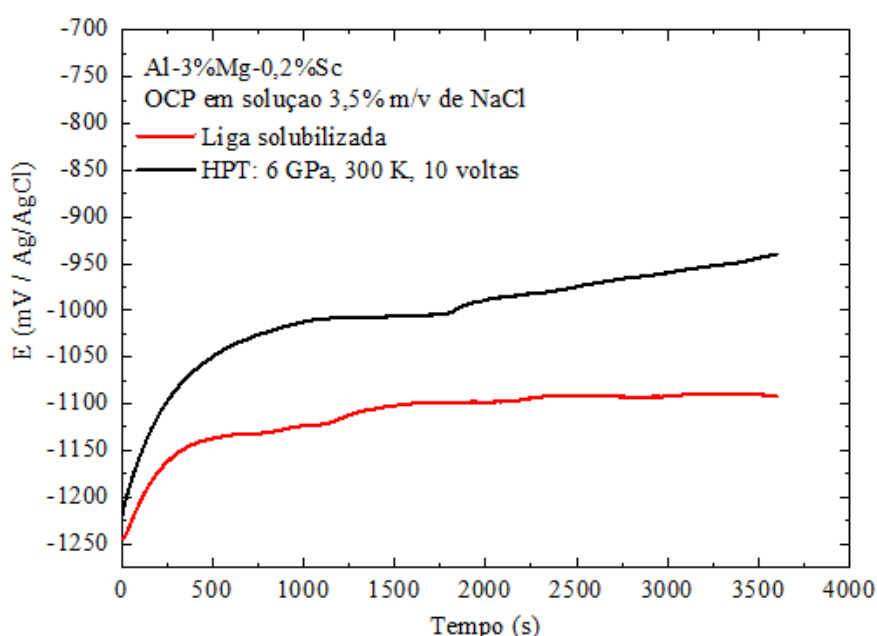


Figura 5 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para a liga solubilizada e processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.

Os diagramas de Nyquist para ambas as ligas são apresentados na Figura 6. O raio do semicírculo apresentado pela amostra processada por HPT foi relativamente maior que o da

amostra solubilizada, sugerindo uma tendência de maior resistência à corrosão da liga processada por HPT.

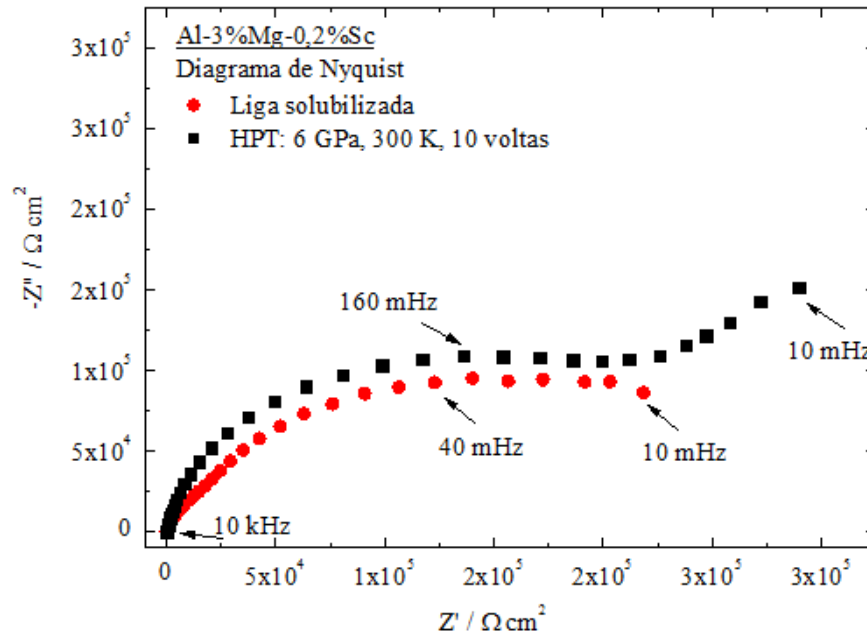


Figura 6 - Diagrama de Nyquist para a liga solubilizada e processada por HPT após ensaio de corrosão em solução 3,5% (m/v) de NaCl após 1 hora de estabilização no OCP.

Pelo diagrama de Nyquist, a liga processada por HPT pareceu apresentar um processo corrosivo controlado por difusão a baixas frequências. Após o ajuste dos dados, essa hipótese foi confirmada pela identificação do elemento de Warburg no processo.

Um circuito equivalente composto por $R_s(CPE_{ox}R_{ox})(CPE_{dl}R_{ct})$ foi utilizado para descrever o comportamento de corrosão do material solubilizado e um circuito composto por $R_s(CPE_{ox}R_{ox})(CPE_{dl}R_{ct}W)$ foi utilizado para descrever o comportamento de corrosão da liga processada por HPT. Para ambas as ligas, a resistência do eletrólito, R_s , foi disposta em série com o elemento de constante de fase, CPE_{ox} , e com a impedância da camada de óxido, R_{ox} , e a capacitância da dupla camada, CPE_{dl} , e a resistência à transferência de carga, R_{ct} , foram colocadas em série com CPE_{ox} e R_{ox} . Para a liga processada, o elemento Warburg, W , foi colocado em paralelo com CPE_{dl} e R_{ct} . Esses circuitos são consistentes com outros circuitos citados na literatura para ligas de alumínio (LI et al., 2015; MORETO et al., 2014; XIAO et al., 2012).

O espectro de impedância foi ajustado aos circuitos e foi obtida uma boa correlação para ambas as ligas, com χ^2 na ordem de 10^{-4} . Todos os parâmetros do ajuste são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Ajuste dos parâmetros eletroquímicos para a liga solubilizada e para a liga processada por HPT.

	Liga solubilizada	HPT
$R_s (\Omega.cm^2)$	23,19	23,02
$CPE_{ox} (\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$	$1,49 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-6}$
n_1	0,91	0,91
$R_{ox} (\Omega.cm^2)$	$1,35 \times 10^4$	$1,88 \times 10^5$
$CPE_{dl} (\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$	$1,48 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-5}$
n_2	0,86	0,88
$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	$2,34 \times 10^5$	$2,19 \times 10^7$
$W (\Omega.cm^2)$	-	$2,39 \times 10^6$
χ^2	$5,01 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-4}$

Os valores da resistência do eletrólito foram similares para ambas as ligas. Essa condição era esperada uma vez que esse valor depende da distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, além da concentração da solução.

Os valores de CPE_{ox} são relacionados à região de alta frequência, associados à camada de óxido exposta ao meio corrosivo. Trata-se de um parâmetro atribuído ao transporte de íons através da camada de óxido (LI et al., 2015). A liga processada por HPT apresentou valor de CPE_{ox} uma ordem de magnitude menor que a liga solubilizada, indicando transporte de íons menos intenso através da camada de óxido desse material, sugerindo uma possível formação de uma camada mais protetora em comparação com a camada formada na liga solubilizada.

Observou-se também que a impedância da camada passiva da liga processada foi uma ordem de grandeza maior que a impedância da camada passiva da liga solubilizada. Sabe-se que, a altas frequências, a corrente passa, principalmente, através do filme de óxido e, portanto, um aumento no valor de R_{ox} pode estar relacionado à presença de um filme mais compacto, com menor quantidade de defeitos na superfície (XIAO et al., 2012).

Outro parâmetro importante analisado foi a resistência à transferência de carga. A amostra processada por HPT apresentou um valor de $2,19 \times 10^7 \Omega.cm^2$, enquanto a liga solubilizada apresentou $2,34 \times 10^5 \Omega.cm^2$ de R_{ct} . Isso sugere um aumento considerável na inibição da transferência de carga na interface metal/óxido quando o material passa por processamento por HPT (MORETO et al., 2014). Sendo assim, com base nos ensaios de impedância eletroquímica, a liga processada por HPT apresentou melhor comportamento frente à corrosão quando comparada à liga solubilizada no meio salino. Essa percepção se deve, principalmente, aos parâmetros de impedância da camada de óxido e resistência à transferência de carga observados para os dois materiais.

Os diagramas de Bode são apresentados na Figura 7 e mostram claramente dois máximos na curva de ângulo de fase versus frequência para a liga solubilizada e um máximo

largo na curva obtida para a liga processada por HPT, confirmando, então, a presença de duas constantes de tempo, utilizadas na simulação dos circuitos equivalentes.

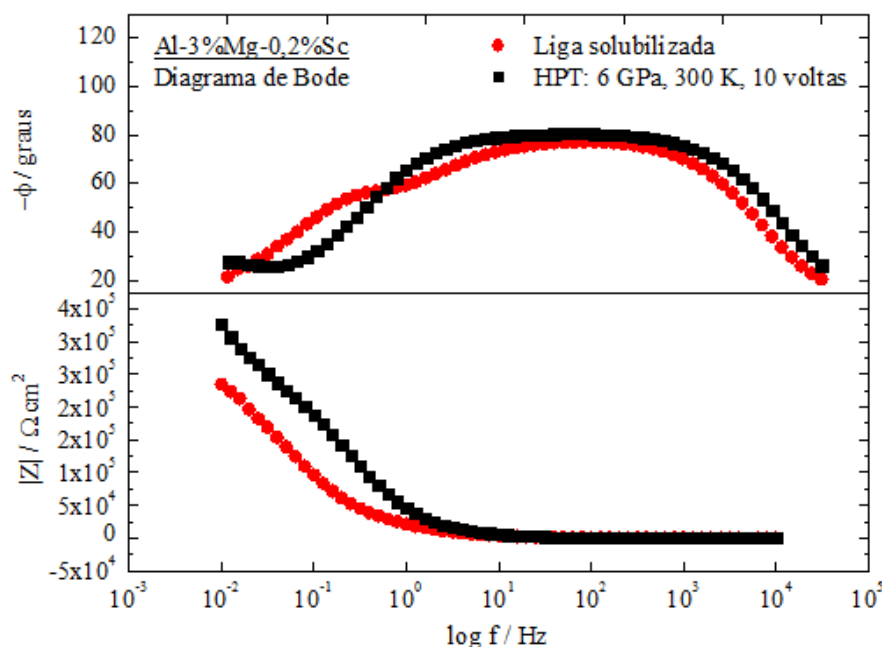


Figura 7 - Diagrama de Bode com o módulo da impedância e ângulo de fase versus frequência para as ligas solubilizada e processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Uma constante de tempo a altas frequências normalmente sugere a presença de um filme óxido na matriz do metal, enquanto uma segunda constante de tempo a baixas frequências pode indicar que um processo de corrosão ocorreu na interface metal/óxido (MANSFELD et al., 1990).

Portanto, analisando o diagrama de Bode, observou-se que a liga processada por HPT apresentou módulo de impedância superior ao da liga solubilizada, concordando, assim, com os resultados apresentados no digrama de Nyquist. As ligas apresentaram ângulos de fase próximos no máximo observado à frequência intermediária de 100 Hz (Figura 7).

5.1.3 Polarização Cíclica

As curvas de polarização cíclica para ambas as ligas são apresentadas na Figura 8. Os dados foram obtidos após 1 hora de OCP por imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). As curvas de polarização têm início no potencial de corrosão, E_{corr} , uma vez que o OCP foi medido até a estabilização do potencial, antes dos ensaios eletroquímicos.

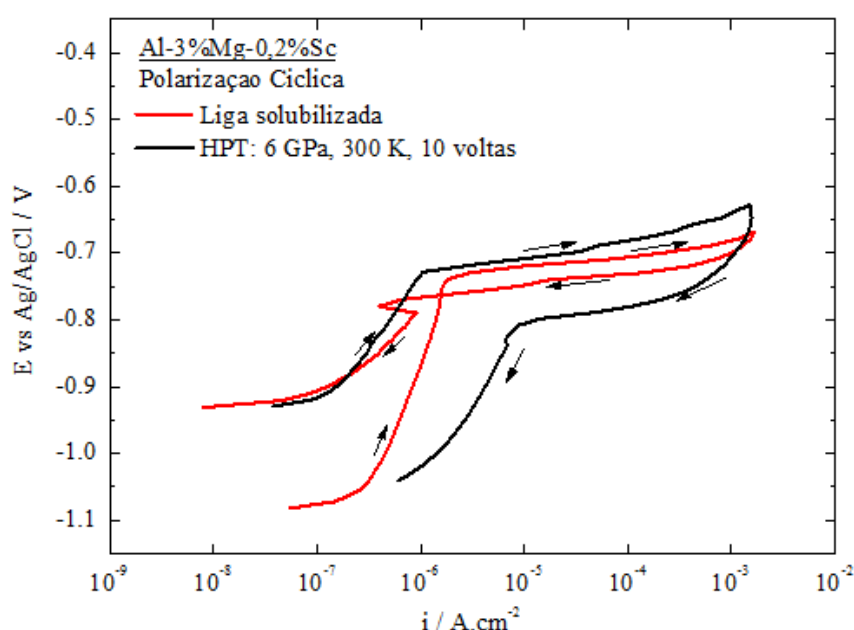


Figura 8 - Curvas de polarização cíclica da liga solubilizada e da liga processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.

Observou-se que a densidade de corrente passiva, i_{pass} , foi ligeiramente mais alta na liga solubilizada quando comparada à liga processada por HPT, embora a liga processada tenha apresentado maior número de sítios ativos potencialmente anódicos como deslocamentos e contornos de grão. Mas justamente por causa disso, o maior número de sítios anódicos gerou uma camada passiva mais compacta e protetora no metal processado por HPT. O potencial de pite (ou potencial de breakdown), E_{pit} , definido como o potencial em que ocorre disparo da corrente, ficou bem definido na Figura 8 e não se observou diferença relevante entre os valores apresentados pelas duas ligas.

Ao inverter a direção de varredura, a densidade de corrente é reduzida com a redução do potencial até a interseção com a curva na região de passivação. A liga solubilizada apresentou repassivação.

O potencial de proteção, E_{prot} , foi determinado nesse ponto de interseção. Abaixo do potencial de proteção, a liga de Al solubilizada apresenta resistência à corrosão localizada. A liga processada por HPT não apresentou repassivação. Os valores de E_{corr} , E_{pit} , i_{pass} e E_{prot} obtidos após as análises de polarização cíclica são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da polarização cíclica para as ligas solubilizada e processada por HPT em solução 3,5% (m/v) de NaCl.

	Liga solubilizada	HPT
E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	$-1053,3 \pm 72,3$	$-966,7 \pm 25,2$
E_{pit} (mV _{Ag/AgCl})	$-735,3 \pm 11,8$	$-727,1 \pm 10,8$
i_{pass} (nA.cm ⁻²)	$864,0 \pm 27,1$	$399,0 \pm 63,8$
E_{prot} (mV _{Ag/AgCl})	$-767,2 \pm 4,4$	-

A fim de compreender a morfologia da superfície do material após os ensaios de corrosão, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura com o intuito de caracterizar o material após um ensaio de polarização anódica, sem reversão do potencial. As imagens de MEV para a (a, b) liga solubilizada e para a (c, d) liga processada por HPT após os ensaios de polarização são apresentadas na Figura 9.

Foram observados pites de maiores diâmetros na superfície da liga solubilizada quando comparada à superfície da liga processada por HPT, sugerindo que a liga solubilizada foi mais sensível aos processos de corrosão, apresentando uma superfície mais degradada quando comparada à superfície do material processado.

A liga processada por HPT apresentou potencial de corrosão de $-966,7 \pm 25,2$ mV, valor mais nobre que o apresentado pela liga solubilizada, que foi de $-1053,3 \pm 72,3$ mV sendo esse valor consistente com outro apresentado em estudo anterior para uma liga 2024 Al que não passou por processamento prévio (YIN et al., 2011). Observou-se que ambos os materiais apresentaram OCP crescente no tempo inicial (Figura 5), atribuído à formação de óxidos e hidróxidos nas superfícies como produto de corrosão.

O comportamento de passivação foi observado em ambas as ligas e o potencial de pite não apresentou diferença relevante entre os dois materiais. Entretanto, a densidade de corrente de passivação decresceu de 864,0 nA/cm² para a liga solubilizada para 399,0 nA/cm² para a liga processada por HPT. Uma densidade de corrente de passivação menor na liga processada ocorre devido à fina estrutura de grãos desse material e à alta densidade de deslocações, características que proporcionam um produto de corrosão mais compacto e protetor.

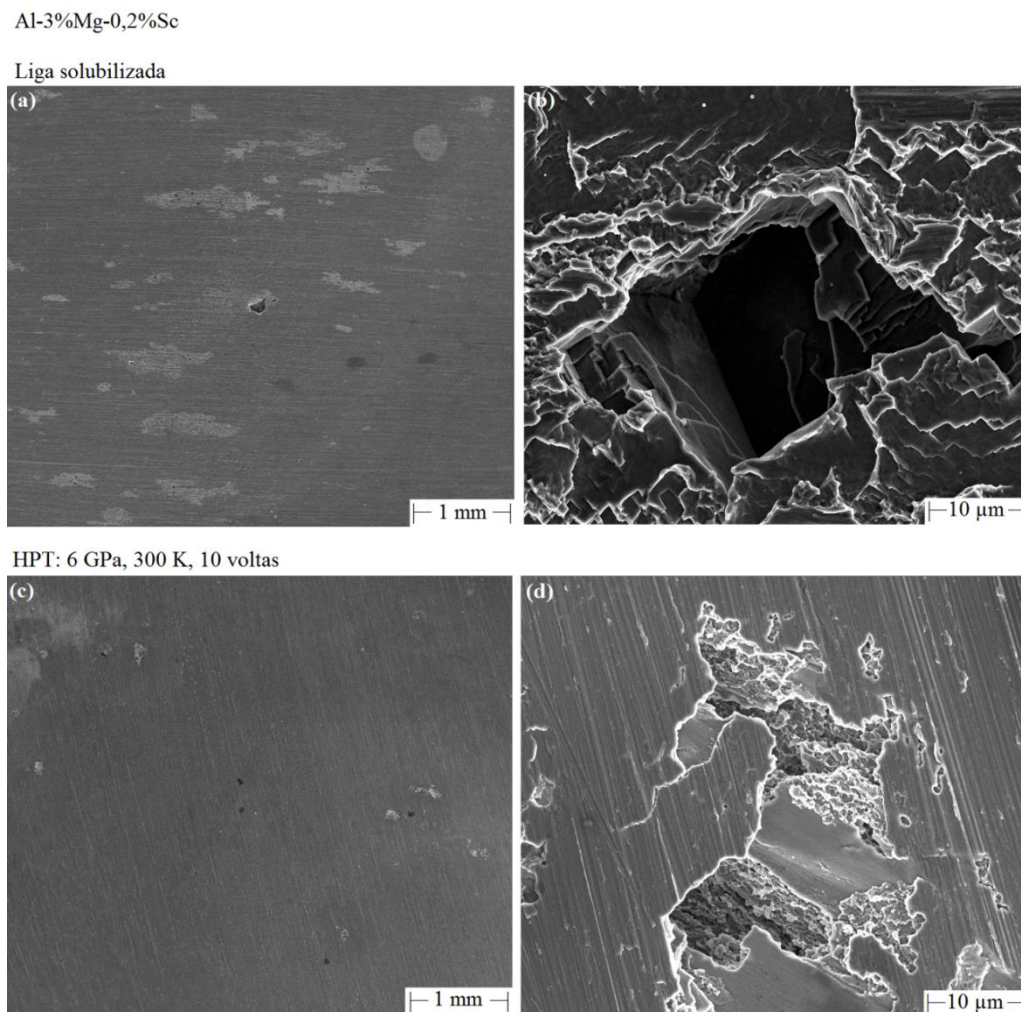


Figura 9 - Imagens de MEV das superfícies da (a, b) liga solubilizada e (c, d) liga processada por HPT a (a,c) baixa e (b, d) alta magnitude obtidas após ensaio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Portanto, os resultados sugerem que a alta tensão imposta pelo HPT pode aumentar a resistência à corrosão da liga de alumínio de maneira efetiva, aumentando a eficiência da proteção da camada passiva.

Histerese positiva foi observada em ambos os materiais, sugerindo a possibilidade de ter ocorrido corrosão localizada (LIU; MENG; CHENG, 2009). Uma diferença significativa observada entre os dois materiais foi a ocorrência da repassivação na liga solubilizada com potencial de proteção de 767,2 mV, comportamento não identificado na liga processada por HPT.

É esperado que a propagação de pites exerça influência no potencial de proteção. Como a corrosão por pites na superfície da amostra solubilizada foi maior e formou pites mais profundos (Figura 9b) se comparado ao comportamento da liga processada (Figura 9d), a propagação de pites foi maior no primeiro material. Esse efeito aumenta a quantidade de produtos de corrosão que podem ter facilitado a ocorrência da repassivação.

5.1.4 Análise de Mott-Schottky

Mott-Schottky é um método bastante utilizado quando se deseja avaliar o comportamento do filme passivo (PECH-CANUL et al., 2014). É possível estimar a quantidade de defeitos no filme que atuam como doadores ou receptores de cargas através das equações 2 e 3, respectivamente.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-2}{e\epsilon\epsilon_0 N_a} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3)$$

Nestas equações, C_{SC} é a capacitância de cargas, o parâmetro e trata-se da carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ é a constante dielétrica do óxido de alumínio, considerada como 10 (LIU; MENG; CHENG, 2009), ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹), N_d é a densidade de doadores nos semicondutores do tipo n e N_a é a densidade de receptores nos semicondutores do tipo p, E trata-se do potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) e T é a temperatura absoluta. A densidade de doadores e receptores pode ser estimada através da inclinação das curvas $1/C_{SC}^2$ como função do potencial, E , na região de passivação.

As medidas foram realizadas no entre os potenciais de -1,06 V e -0,74 V (Ag/AgCl) para a liga solubilizada e entre -0,92 V e -0,73 V (Ag/AgCl) para a liga processada por HPT, correspondendo a região de passivação de cada liga. As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 10(a) e 10(b).

A liga solubilizada apresentou, inicialmente, uma curva com inclinação positiva, indicando um comportamento de semicondutor do tipo n. Porém, no potencial de -0,95 V_{Ag/AgCl}, houve inversão da inclinação, tornando-se negativa, sugerindo que o material apresentou também características de comportamento de semicondutor do tipo p. Em relação à liga processada por HPT, observou-se apenas inclinação positiva da curva de Mott-Schottky, indicando que o material se comportou como semicondutor do tipo n.

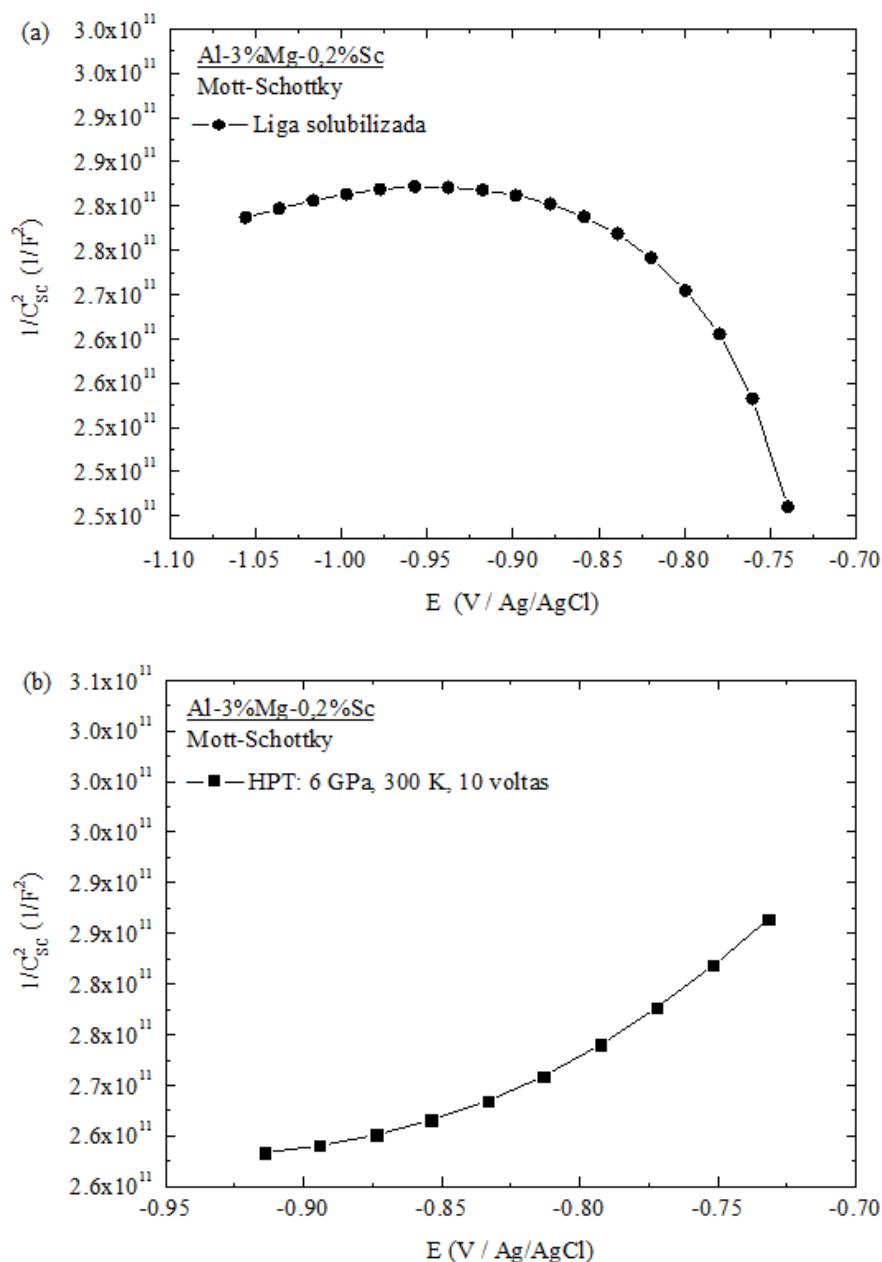


Figura 10 - Curva de Mott-Schottky para (a) liga solubilizada e (b) liga processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v) a frequência de 1000 Hz.

A densidade de doadores foi calculada como $2,65 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $0,94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para as ligas solubilizada e processada, respectivamente. A menor densidade de doadores do filme passivo do material processado por HPT em relação ao material solubilizado concorda com a maior impedância de óxido observada nos ensaios de EIE e a menor densidade de corrente de passivação identificada nos resultados de polarização cíclica. Foi observada redução no número de doadores também em ligas de magnésio AZ91 e essa redução foi atribuída justamente ao refinamento dos grãos (LI; ZHANG; WANG, 2006). Essa observação também sustenta a hipótese de que uma maior concentração de contornos de grão e maior densidade de deslocamentos

na superfície da liga processada por HPT, que são regiões anódicas nos processos de corrosão, contribuem com a formação de uma camada de óxido mais compacta, homogênea e protetora.

O óxido formado na superfície das amostras foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X e não foi observada nenhuma diferença significativa entre os resultados obtidos para ambas as ligas. A Figura 11 apresenta o espectro de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s) para (a) liga solubilizada e (b) liga processada por HPT.

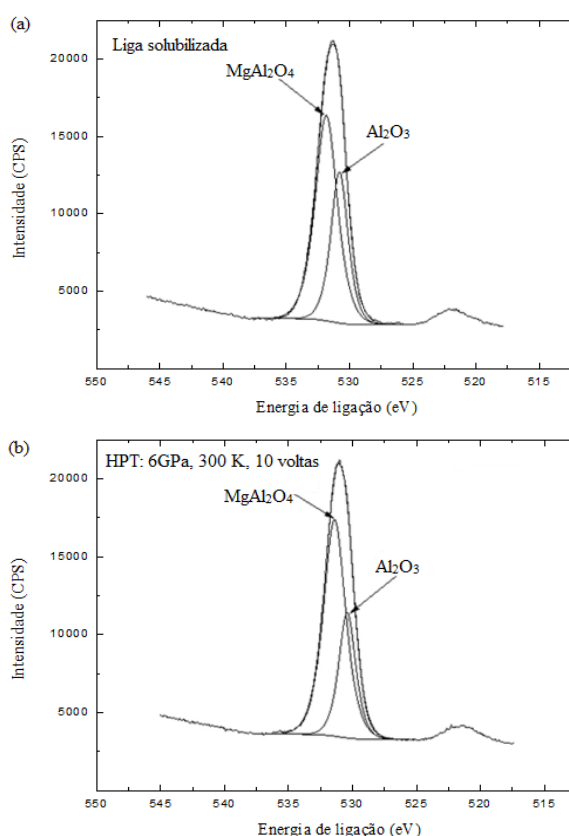


Figura 11 - Espectro de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s) para (a) liga solubilizada e (b) liga processada por HPT.

Os resultados mostraram a presença de um pico de energia de ligação no intervalo de ~528-535 eV. Os picos foram ajustados utilizando duas Gaussianas a fim de se obter informações mais detalhadas a respeito das ligações na superfície das amostras de alumínio. Para ambas as ligas, um pico indicou a ligação com alumínio formando Al_2O_3 e outro pico foi associado a ligações Mg-Al-O como as ligações da fase MgAl_2O_4 . O espectro de alta resolução na faixa de energia do alumínio (Al2s) confirmou a presença do MgAl_2O_4 . Estima-se que a maior parte da superfície da amostra é formada pela fase MgAl_2O_4 , enquanto a fase Al_2O_3 ocupa uma menor, porém importante porção.

Óxidos de alumínio e magnésio costumam se comportar como semicondutores do tipo n, o que se mostra de acordo com o comportamento dos óxidos na superfície da liga processada por HPT. A liga solubilizada exibiu uma alteração do comportamento de semicondutor do tipo n para tipo p em torno de $-0,95 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. É importante ressaltar que uma alteração de comportamento de semicondutor do tipo n para o tipo p foi reportado durante a corrosão de alumínio e esse fato foi atribuído à presença de íons cloreto na solução (ZHANG; LI; WANG, 2010). Entretanto, são necessárias mais pesquisas a fim de se esclarecer o motivo dessa transição ocorrer apenas na liga solubilizada, não sendo apresentado o mesmo comportamento pela liga processada por HPT.

5.1.5 Análises de cronoamperometria

A fim de se avaliar o comportamento do filme de óxido imediatamente antes da degradação, foi aplicado um potencial de 25 mV abaixo do potencial de pite em ambas as ligas e os sinais de correntes registrados durante as medidas de cronoamperometria são mostrados na Figura 12.

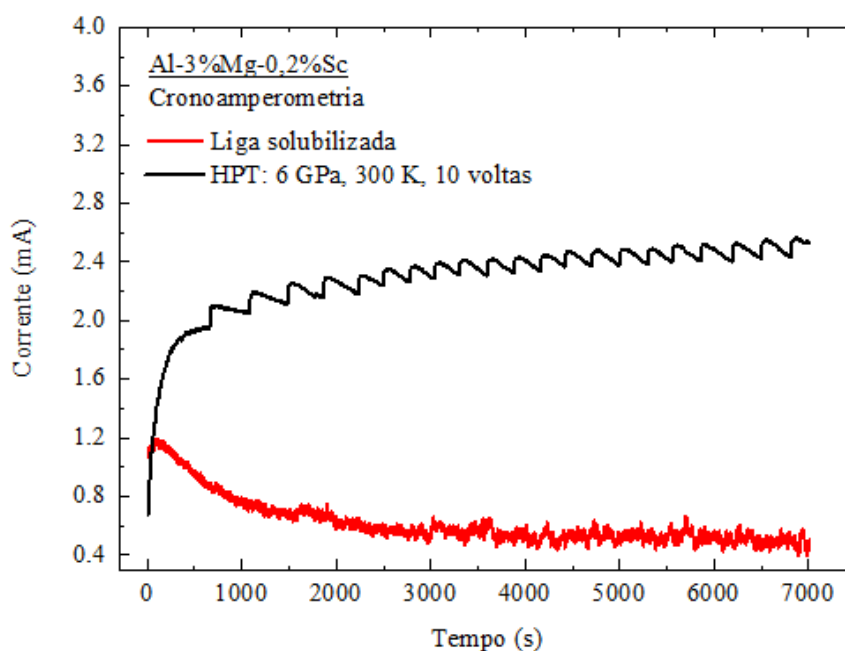


Figura 12 - Sinais de corrente medidos durante a cronoamperometria para a liga solubilizada e para a liga processada por HPT em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Para a liga solubilizada, observou-se que há decréscimo do valor da corrente com o tempo. Isso ocorreu, principalmente, devido à formação de um filme passivo espesso, com taxa de dissolução desprezível no caso de potenciais aplicados na região de passivação (TIAN et al., 2016; NARAYANAN; SESHADRI, 2008). Quando isso ocorre, a densidade de corrente de passivação se mostra estável.

Com relação ao material processado por HPT, observou-se crescimento da densidade de corrente com o tempo. Provavelmente, isso ocorreu devido ao início da corrosão por pite ou devido à nucleação de pites metaestáveis (SON et al., 2008). Observou-se que a densidade de corrente da liga processada por HPT foi consideravelmente maior que a da liga solubilizada, sugerindo que, nesse potencial, ocorre degradação do filme passivo do material processado.

Por fim, correntes transientes foram observadas nas curvas de ambas as ligas. Estas pequenas flutuações na densidade de corrente sugerem a presença de pites metaestáveis que foram nucleados e, então, repassivados (SON et al., 2008). No caso da liga solubilizada, ao final da região de passivação, onde as medidas de cronoamperometria foram realizadas, observou-se alta ocorrência de pites metaestáveis que possuem grande tendência de repassivação. Portanto, a corrente observada para a liga solubilizada foi menor do que a corrente da liga processada por HPT.

Os resultados observados estão de acordo com o fato de a liga solubilizada apresentar maior capacidade de repassivação que a liga processada por HPT. Ambas as correntes observadas se mostraram maiores que a densidade de corrente de passivação, o que indica degradação da camada passiva para as duas ligas no potencial aplicado.

5.2 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DOS GRÃOS NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA AL-3%MG-0,2%SC APÓS SER SUBMETIDA AO PROCESSO DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA E A TRATAMENTO TÉRMICO

Estudos têm demonstrado que o tamanho de grão é fator importante no comportamento de corrosão dos materiais (LIU et al., 2021). O recozimento após a SPD tem sido proposto como um método capaz de aumentar a ductilidade dos materiais por meio da redução da densidade de deslocamentos e pela reorganização dessas estruturas na forma de sub grãos (ANDREAU et al., 2014).

O comportamento de corrosão de materiais submetidos a tratamento térmico após processamento por HPT ainda é pouco explorado e investigar a influência do tamanho de grão no comportamento de corrosão da liga Al-3Mg-0,2Sc após processamento por HPT seguido de recozimento nas temperaturas de 523, 573, 623, 673, 723 e 773 K motivaram esse estudo e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.2.1 Microestrutura

Estudos anteriores mostraram que os nano precipitados de Al_3Sc ficam distribuídos de maneira uniforme na microestrutura da liga quando o tratamento térmico ocorre em temperaturas abaixo de 623 K. Para temperaturas acima de 643 K, observa-se que ocorre uma distribuição heterogênea dos dispersoides que iniciam a precipitação minutos após o início do tratamento térmico (RØYSET; RYUM, 2005). Estas temperaturas são consideradas temperaturas de transição entre a precipitação contínua e precipitação descontínua de Al_3Sc (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

Imagens referentes à microscopia de orientação para as amostras de Al-3%Mg-0,2%Sc submetidas ao tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 523 a 773 K após o processamento por 10 voltas de HPT a 300 K e 6 GPa foram obtidas durante o estudo de microestrutura e propriedades de fluxo dessa liga (PEREIRA, 2018) e são apresentadas na Figura 13.

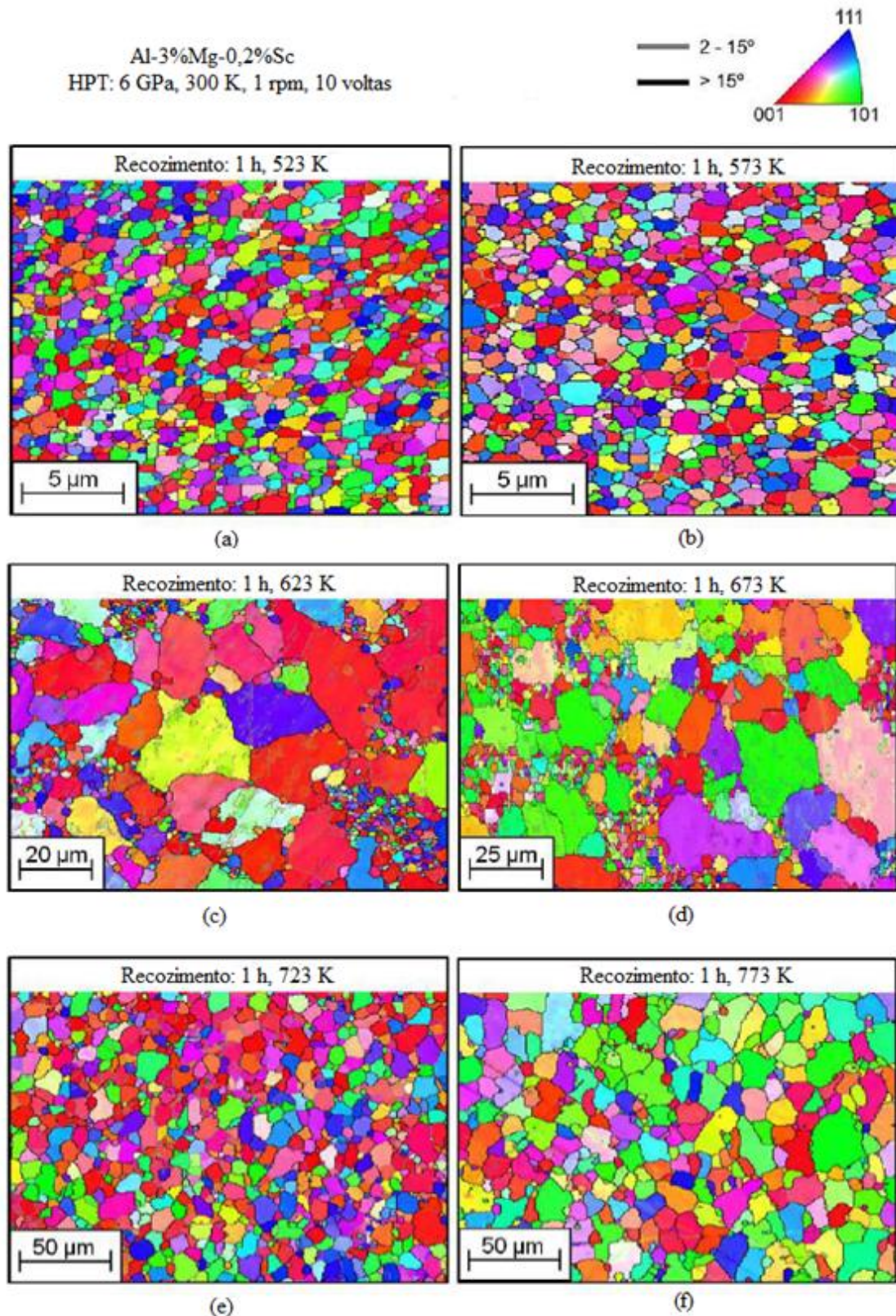


Figura 12 - Imagens de microscopia de orientação para a liga Al-3%Mg-0,2%Sc processada por 10 voltas de HPT a 300 K e recozida nas temperaturas de (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 K, (e) 723 K e (f) 773 K. (Adaptado de PEREIRA, 2018).

Foi observado que as ligas recozidas nas temperaturas de 523 e 573 K apresentaram distribuição uniforme de grãos com diâmetro médio de grão inferior a 0,5 μm após tratamento

térmico por 1 hora (PEREIRA, 2018). Na liga recozida a 573 K já existem alguns grãos com tamanho maior que os demais, mas predomina a distribuição uniforme de tamanho de grão.

Após recozimento a 623 e 673 K, observou-se crescimento anormal dos grãos com abrupto crescimento do diâmetro médio do grão, variando entre $\sim 0,67$ e $9,2 \mu\text{m}$. Observou-se, ainda, que essas amostras apresentam uma microestrutura mais heterogênea e, ainda, uma fração notável de contorno de grãos de baixo ângulo em seu interior (PEREIRA, 2018).

Por fim, o recozimento nas temperaturas de 723 e 773 K provocou aumento no diâmetro médio dos grãos, retornando, porém, a homogeneidade na estrutura da amostra, que ficou bastante evidente na Figura 13(f) (PEREIRA, 2018).

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 14 apresenta as curvas de OCP após 1 hora de imersão da liga em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/v).

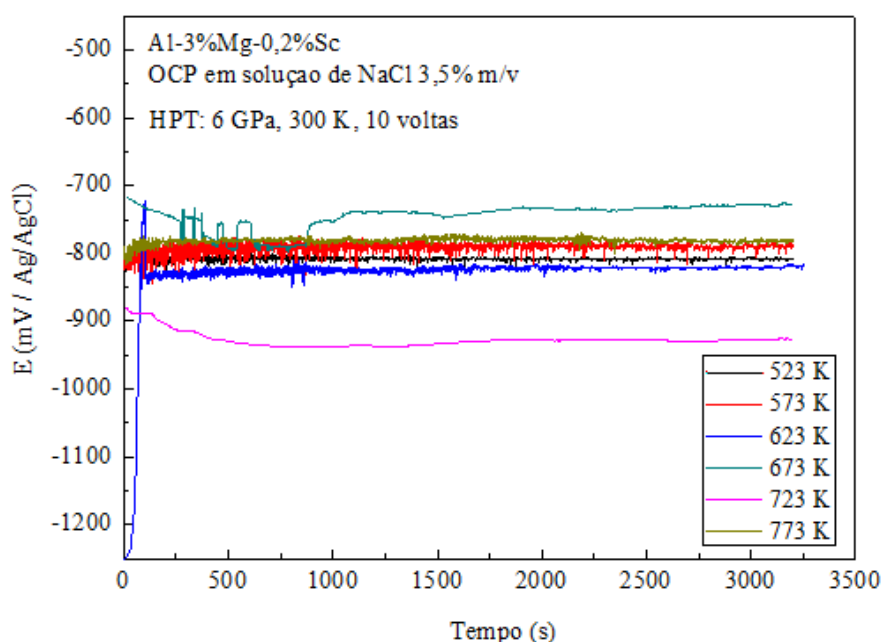
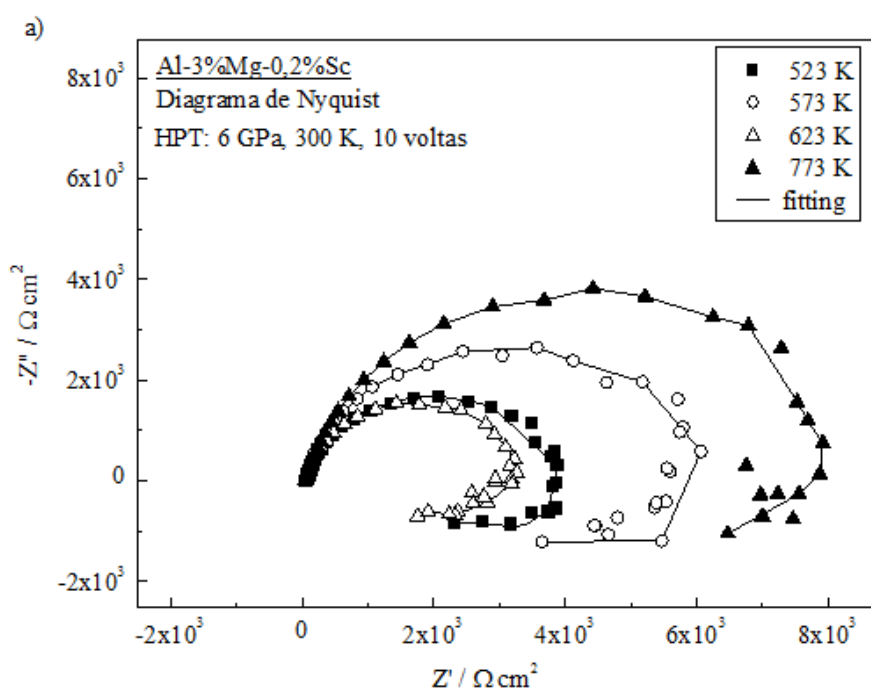


Figura 13 - Representação de OCP após 1h de imersão em meio de NaCl 3,5% (m/v) para a liga após recozimento nas temperaturas entre 523 e 773 K.

Foram observados valores de OCP bastante semelhantes para os materiais recozidos nas temperaturas de 523, 573, 623 e 773 K, de forma que essas amostras apresentaram valores de potencial de circuito aberto entre -850 e -770 mV, aproximadamente.

Em relação aos materiais que passaram por recozimento nas temperaturas de 673 e 723 K, observou-se que os valores de OCP apresentados por eles se destacaram em relação aos demais, com a amostra recozida a 723 K apresentando um valor de OCP de -925 mV, abaixo das demais amostras, e a amostra recozida a 673 K apresentou E_{corr} de -730 mV, acima dos demais valores, como pode ser observado na Figura 14. Para todas as amostras, os ensaios foram realizados em triplicata e todos mostraram a mesma tendência de comportamento.

As Figuras 15(a) e 15(b) representam o comportamento de corrosão da liga através dos diagramas de Nyquist. Os maiores diâmetros dos arcos capacitivos correspondem à maior resistência à corrosão, como pôde ser observado para as amostras tratadas a 773 K. Observou-se, ainda, que todas as amostras analisadas apresentaram comportamento característico de indução, o que significa a existência de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo ou a ocorrência de pites na superfície da liga.



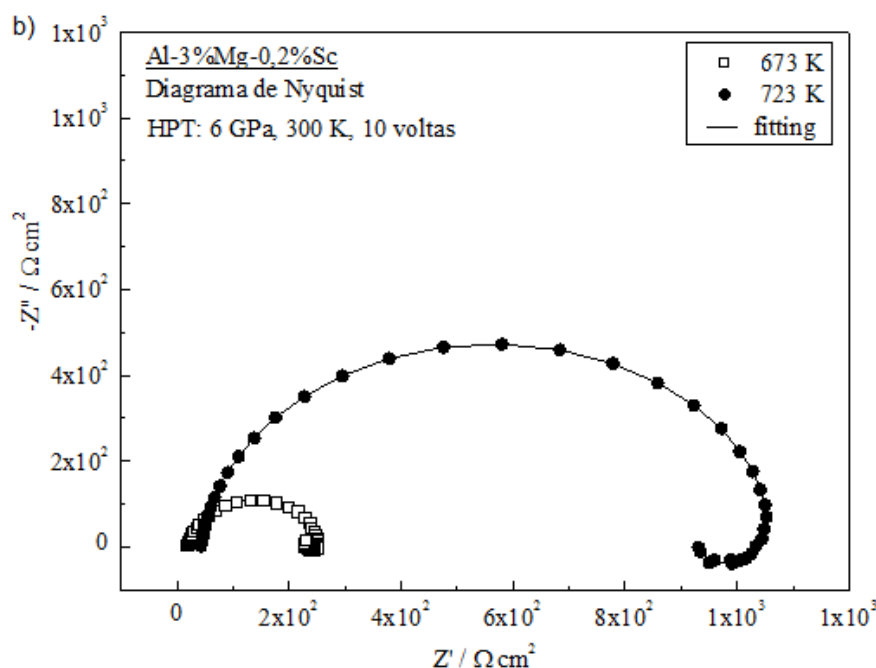


Figura 14 - Diagrama de Nyquist da liga submetida a tratamento térmico a (a) 523, 573, 623 e 773 K e a (b) 673 e 723 K em meio de NaCl 3.5% (m/v) após 1h de estabilização do OCP.

Através da Figura 15(a), observou-se claramente uma piora no comportamento de corrosão da liga recozida na temperatura de 623 K, sugerido pela redução do diâmetro do arco capacitivo apresentado para essa liga. Nessa temperatura, é iniciado o processo de precipitação descontínua de Al_3Sc e os precipitados começam a se apresentar de maneira mais heterogênea (PEREIRA, 2018). Essa característica se mantém até a temperatura de 723 K, ponto no qual foi observada uma tendência de melhora no comportamento de corrosão do material, indicada pelo aumento do diâmetro do arco observado para a liga recozida nessa temperatura (Figura 15(b)). Quando a microestrutura se apresenta de maneira uniforme novamente, a 773 K, observou-se evidente melhora no comportamento de corrosão do material, sendo que, nessa temperatura, as amostras se mostraram com maior resistência à corrosão em relação às demais.

Os diagramas de Bode, representados nas Figuras 16(a) e 16(b), sugerem que as amostras tratadas a 523, 573, 623 e 773 K apresentaram comportamento de corrosão descrito por um mecanismo composto por duas constantes de tempo uma vez que apresentaram dois máximos nas curvas de ângulo de fase, sendo um a altas frequências sugerindo a presença de um filme de óxido na matriz do metal e outro a baixas frequências, indicando que houve corrosão na interface metal/óxido. Diferentemente desses materiais, as ligas tratadas a 673 e 723 K apresentaram mecanismo de corrosão composto apenas por uma constante de tempo, como pode ser observado nas curvas de ângulo de fase na Figura 16(b).

Observou-se também, na Figura 16(a), que as amostras que passaram por recozimento nas temperaturas de 673 e 723 K apresentaram menor módulo de impedância, sugerindo que esses materiais apresentam pior comportamento de corrosão se comparados aos demais. Os diagramas de Nyquist também sugeriram essa condição quando foi observado que as amostras recozidas nas temperaturas de 673 e 723 K apresentaram um raio do semicírculo menor quando comparados aos outros resultados apresentados na Figura 15(a).

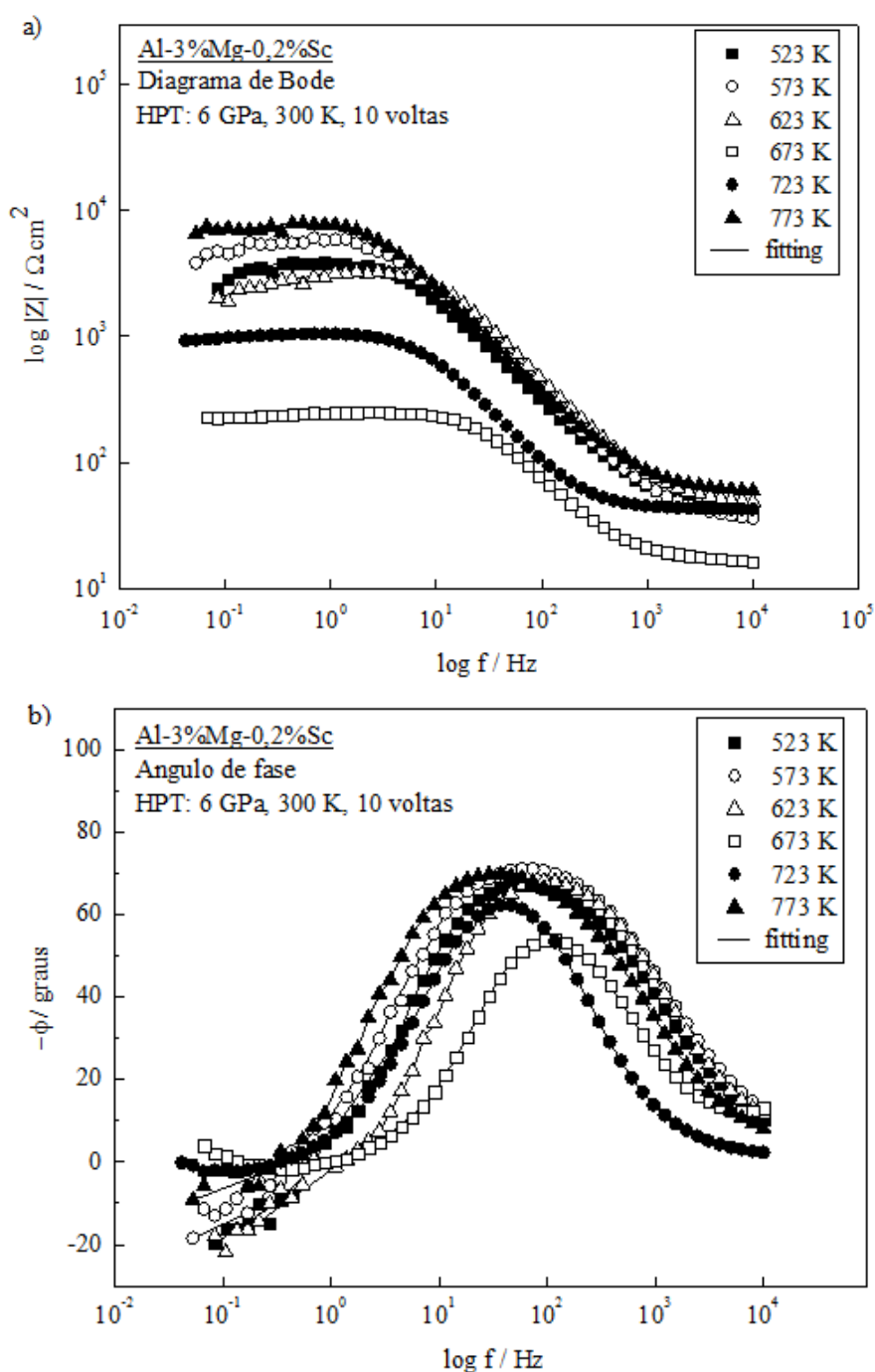


Figura 15 - Diagrama de Bode para o (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase versus frequência em meio de NaCl 3.5% (m/v).

Os circuitos propostos para descrever os mecanismos de corrosão da liga são apresentados na Figura 17. Observou-se que as amostras tratadas a 523, 573, 623 e 773 K apresentaram um semicírculo de impedância capacitiva a altas frequências e um semicírculo de impedância capacitiva e indutiva a baixas frequências. O circuito que representa o mecanismo de corrosão dessas ligas consiste numa representação $(R_s)(CPE_{ox}R_{ox})(CPE_{dl}R_{ct}L)$, onde a resistência do eletrólito (R_s) é colocada em série com o elemento de constante de fase (CPE_{ox}) e a impedância da camada de óxido (R_{ox}). Em seguida, um segundo elemento de constante de fase, representando a capacitância da dupla camada (CPE_{dl}), a resistência à transferência de carga (R_{ct}) e a indutância (L) são dispostos em paralelo entre si e em série com CPE_{ox} e R_{ox} . Em cada uma dessas amostras, um dos capacitores presentes no circuito apresentou comportamento ideal.

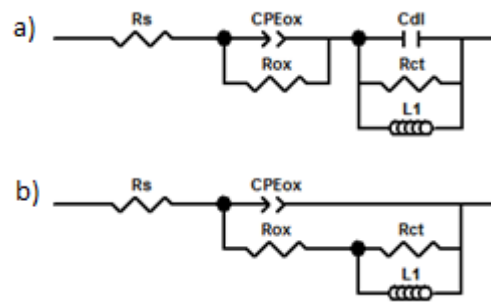


Figura 16 - Circuitos representando o comportamento de corrosão das amostras tratadas a (a) 523, 573, 623 e 773 K e (b) 673 e 723 K.

Para as temperaturas de 673 e 723 K, os diagramas de Nyquist apresentaram um semicírculo capacitivo a altas frequências e um semicírculo indutivo a baixas frequências, sendo representados pelo circuito na forma $(R_s)(CPE_{ox}R_{ox}(R_{ct}L))$, onde a resistência do eletrólito (R_s) é colocada em série com a capacitância da camada de óxido (CPE_{ox}) e a impedância da camada de óxido (R_{ox}) e R_{ox} é colocada em série com os elementos ($R_{ct}L$), relacionados ao crescimento de pites no material (BRILLAS et al., 1997). O semicírculo observado a altas frequências corresponde à superfície original da liga e o semicírculo a baixas frequências está associado à nova superfície formada, possivelmente, pela propagação de pites (WANG; WANG; FU, 2014). O ajuste das curvas de impedância para os circuitos propostos apresentou boa correlação, com χ^2 na ordem de 10^{-4} ou 10^{-3} , como apresentado na Tabela 5, juntamente com os demais parâmetros do ajuste.

Tabela 5 - Valores de ajustes dos parâmetros eletroquímicos para as amostras submetidas a tratamento térmico.

	523 K	573 K	623 K	673 K	723 K	773 K
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	36,02	33,39	46,45	16,79	42,49	55,96
CPE_{ox} ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	$5,31 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-5}$	$4,35 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$9,09 \times 10^{-6}$
n_1	0,73	-	0,82	0,89	0,94	-
R_{ox} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1870	3069	1679	217	900	6058
CPE_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	$1,13 \times 10^{-5}$	$3,05 \times 10^{-5}$	$7,79 \times 10^{-6}$	-	-	$4,86 \times 10^{-5}$
n_2	-	0,78	-	-	-	0,73
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2243	3259	1714	35	138	2260
L ($\Omega \cdot \text{s}$)	2604	4359	1161	3,77	100,40	1789
χ^2	$8,72 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$7,51 \times 10^{-4}$

Observou-se que o aumento da temperatura de recozimento de 523 para 573 K provocou leve aumento no valor da impedância da camada passiva e pequena redução no valor da capacitância da camada de óxido. A resistência à transferência de carga também foi levemente aumentada, sugerindo uma leve melhora no comportamento de corrosão quando a temperatura é aumentada. Após o processo de tratamento térmico, essas amostras apresentaram microestrutura semelhante, com distribuição uniforme de grãos ao longo de toda a área analisada. Portanto, o comportamento de corrosão semelhante para essas amostras era esperado. Esse resultado pode ser devido à maior eliminação de deslocamentos e defeitos pelo aumento da temperatura de recozimento.

Quando a temperatura de recozimento foi aumentada para 623 K, observou-se que o mecanismo de corrosão se manteve, porém, observou-se redução de R_{ox} , assim como foi reduzido também o valor de R_{ct} . A microestrutura desse material, após recozimento por 1 hora, revelou crescimento anormal dos grãos, com aumento do diâmetro médio de ~ 0.67 para $9.2 \mu\text{m}$, de forma que a distribuição de grãos se tornou mais heterogênea, além de ter aumentado consideravelmente a fração de contornos de grãos de baixo ângulo no interior do material (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a). Sabe-se que os contornos de grão exercem influência considerável no comportamento de corrosão dos materiais (LIU et al., 2021) e essa condição provoca aumento das regiões de alta energia na microestrutura do material por se tratarem de sítios anódicos, podendo refletir em um comportamento de corrosão inferior se comparado aos materiais submetidos a recozimento a 523 e 573 K. Sabe-se, ainda, que para esse material processado por HPT seguido por recozimento por 1 hora, as temperaturas de 623 e 643 K são as temperaturas de transição entre precipitação contínua e descontínua de dispersóides Al_3Sc (PEREIRA; HUANG; LANGDON, 2017a).

A impedância da camada de óxido e a resistência à transferência de carga são parâmetros relacionados à transferência de carga através do filme de óxido e da interface metal/óxido,

respectivamente. Sendo assim, a redução dos valores desses parâmetros sugere maior passagem de corrente e maior transferência de carga no material, sugerindo a formação de um filme menos protetor que os anteriores.

O aumento de temperatura de 623 para 673 e 723 K provocou redução considerável no valor da impedância da liga, sugerindo um comportamento de corrosão inferior quando comparado ao material que passou por recozimento a temperaturas mais baixas. Além disso, observou-se que o valor de R_{ct} reduziu consideravelmente, indicando enfraquecimento da camada de óxido e consequente ataque à superfície do metal (WANG; WANG; FU, 2014). Esse fato pode estar relacionado ao crescimento abrupto do diâmetro médio dos grãos que ocorre nessas temperaturas, aumentando a heterogeneidade na microestrutura do material que é aumentada pela distribuição heterogênea dos dispersóides Al_3Sc que ocorre, principalmente, à temperaturas acima de 643 K.

A força motriz de um processo de corrosão eletroquímica em ligas consiste na diferença de potencial entre os contornos de grão e a matriz do grão. O contorno de grão contém defeitos, impurezas e alta concentração de elementos de liga, tornando-se, assim, uma região mais ativa que a matriz e, consequentemente, resultando em um potencial mais negativo. No geral, a matriz é considerada o catodo e o contorno de grão é considerado o anodo e, dessa forma, um sistema de micro pilhas é formado e a corrosão tende a acontecer (LU et al., 2020). Mas se a amostra passiva, um refinamento de grão e a consequente alta densidade de contornos de grão é benéfica no sentido de formar uma camada passiva homogênea, mais compacta e protetora, caso a microestrutura seja mais uniforme como nas amostras recozidas a 523, 573 e 773 K, que apresentaram maiores valores de impedância.

Liu et al., (2021) relataram comportamento semelhante quando estudaram o efeito do envelhecimento no comportamento de corrosão da liga Al-Zn-Mg e demonstraram que materiais que apresentam grãos mais assimétricos sofrem corrosão mais severa do que aqueles que apresentam microestrutura mais homogênea (LIU et al., 2021). Isso explica o menor valor de resistência à corrosão em meio salino da amostra recozida a 673 K. Além disso, Radetic *et al.*, (2016) avaliaram a influência da temperatura de recozimento no comportamento de corrosão de uma liga Al-Mg e concluíram que a morfologia do contorno de grão da fase β - (Al_3Mg_2) tem maior efeito que a própria fração de precipitados sobre a susceptibilidade à corrosão do material (RADETIC et al., 2016).

Por fim, quando a temperatura foi aumentada para 773 K, observou-se melhora no comportamento de corrosão da liga, com aumento significativo do valor de impedância e redução da capacitância de óxido, sendo o mecanismo representado pelo mesmo circuito

proposto para o material que passou por recozimento nas temperaturas de 523 a 623 K. Apesar do crescimento do diâmetro médio dos grãos, na temperatura de 773 K observou-se evidente homogeneidade estrutural na amostra, melhorando, conseqüentemente, o comportamento de corrosão da liga.

Através dos diagramas de Bode (Figura 16 (a) e 16(b)), foi possível observar que as amostras que foram submetidas a recozimento a 773 K apresentaram maior módulo de impedância, confirmando os dados apresentados pelos diagramas de Nyquist. Observou-se que a amostra que apresentou o menor módulo de impedância (673 K) apresentou menor ângulo de fase no máximo, indicando um comportamento mais resistivo e menor resistência à corrosão nesse meio. Aquelas amostras que tiveram maior módulo de impedância (573 e 773 K) apresentaram maior ângulo de fase no máximo, indicando maior resistência à corrosão dessas amostras.

A Figura 18 apresenta os valores de impedância da liga a uma frequência de 30 mHz após recozimento nas temperaturas de 523 K a 773 K, confirmando um melhor comportamento de corrosão para as amostras que passaram por recozimento a 573 e 773 K, sendo a última de comportamento ainda melhor. Tal como esperado, o material recozido a 673 K se mostrou com a menor resistência à corrosão no meio salino, apresentando menor valor de impedância na frequência analisada.

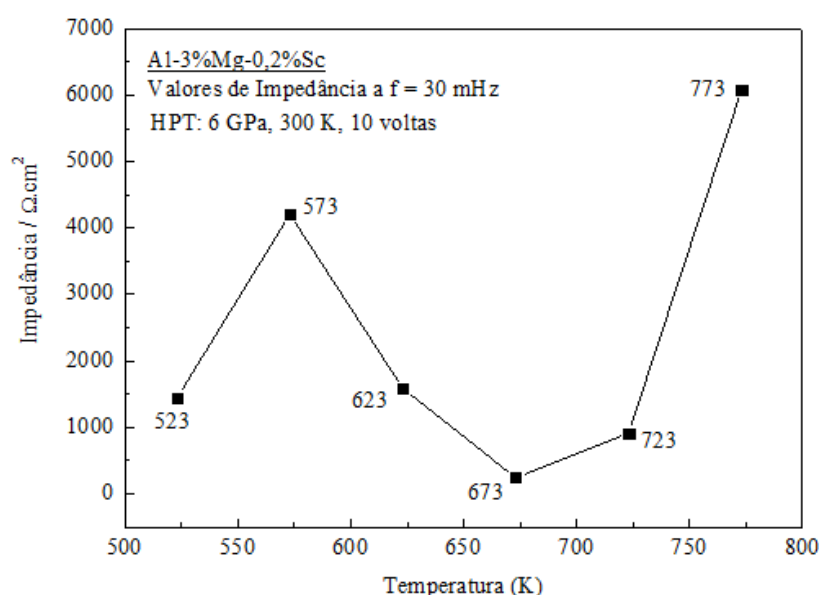


Figura 17 - Análise de impedância da liga após recozimento na frequência de 30 mHz.

5.2.3 Polarização Potenciodinâmica

As curvas referentes aos ensaios de polarização potenciodinâmica para a liga estudada são apresentadas na Figura 19. As curvas de polarização mostraram aumento do valor do potencial de corrosão quando a temperatura foi aumentada de 523 para 573 K, seguido de uma redução do potencial quando a temperatura foi aumentada para 623 K. Aumentando a temperatura para 673 K, observou-se aumento considerável no potencial de corrosão, de forma que foi atingido o maior valor desse parâmetro e, por fim, ao atingir as temperaturas de 723 e 773 K, observou-se redução do potencial de corrosão, onde foi atingido o menor valor para esse parâmetro, e posterior aumento do potencial, respectivamente.

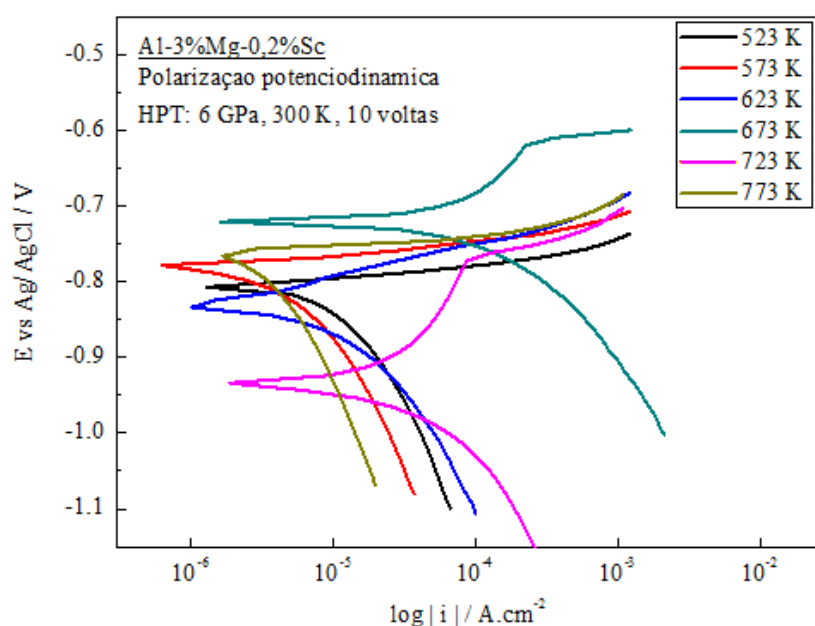


Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga em solução de NaCl 3.5% (m/v).

É importante ressaltar que apenas as amostras recozidas a 673 K e 723 K apresentaram região de passivação, embora para densidades de corrente passiva baixa, de cerca de 10^{-4} A/cm². As demais amostras apresentaram crescimento contínuo da densidade de corrente com o aumento do potencial, característico de corrosão generalizada. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pit}) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras em meio de NaCl 3,5% (m/v).

	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pit} (mV)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
523 K	$-799,53 \pm 4,60$	$3,94 \pm 0,72$	-	-
573 K	$-769,26 \pm 18,72$	$2,50 \pm 0,72$	-	-
623 K	$-834,92 \pm 32,53$	$4,05 \pm 0,08$	-	-
673 K	$-775,87 \pm 66,76$	$4,25 \pm 0,81$	$-645,87 \pm 40,85$	$137,84 \pm 9,69$
723 K	$-898,64 \pm 53,44$	$3,40 \pm 0,86$	$-722,58 \pm 68,90$	$65,75 \pm 7,91$
773 K	$-717,90 \pm 56,58$	$2,96 \pm 0,93$	-	-

Dentre as amostras que passivaram, a amostra recozida a 673 K apresentou maior densidade de corrente passiva, indicando uma camada menos protetora que a da amostra tratada a 723 K, mas um potencial de pite (breakdown) superior. Essa condição concorda com o resultado observado nas análises de impedância, nas quais essa liga, recozida a 673 K, apresentou menor valor de R_{ox} . As demais amostras apresentaram um comportamento frente à corrosão similar, com a corrente de corrosão da mesma ordem de grandeza, $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, sendo que a amostra tratada a 623 K apresentou o maior valor da densidade de corrente de corrosão, talvez devido a sua microestrutura mais heterogênea, com o início da distribuição heterogênea dos precipitados Al_3Sc .

Lu et al., (2020) avaliaram a influência da temperatura no comportamento de corrosão de ligas Al-Mg-Mn-Sc-Zr submetidas a recozimento a 553, 593, 623 e 693 K. Os ensaios de polarização apresentaram valores semelhantes aos deste estudo para os potenciais de corrosão e corrente de corrosão. Além disso, foi observada região de passivação apenas nas ligas recozidas a 693 K. Nas demais temperaturas, as ligas apresentaram comportamento de corrosão generalizada.

Analisando a corrente de corrosão, os menores valores foram observados nas amostras recozidas a 573 e 773 K. Portanto, nessa região de equilíbrio de polarização em torno do potencial de corrosão, as amostras que deveriam apresentar melhor comportamento de corrosão nos ensaios de impedância são justamente essas. Em contrapartida, esperava-se pior comportamento de corrosão para as amostras recozidas a 623, 673 e 723 K, confirmados pelas maiores correntes de corrosão apresentadas por essas amostras nos ensaios de polarização. Esse fato pode ser atribuído à maior heterogeneidade na microestrutura dessas amostras. Pouraliakbar et al., (2017) afirmaram observar que a redução das deslocamentos em uma liga Al-Mn-Si durante o recozimento provocou redução da corrente de corrosão em ensaios de polarização.

A fim de observar a superfície do material após os ensaios de corrosão, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura em cada uma das amostras e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 20.

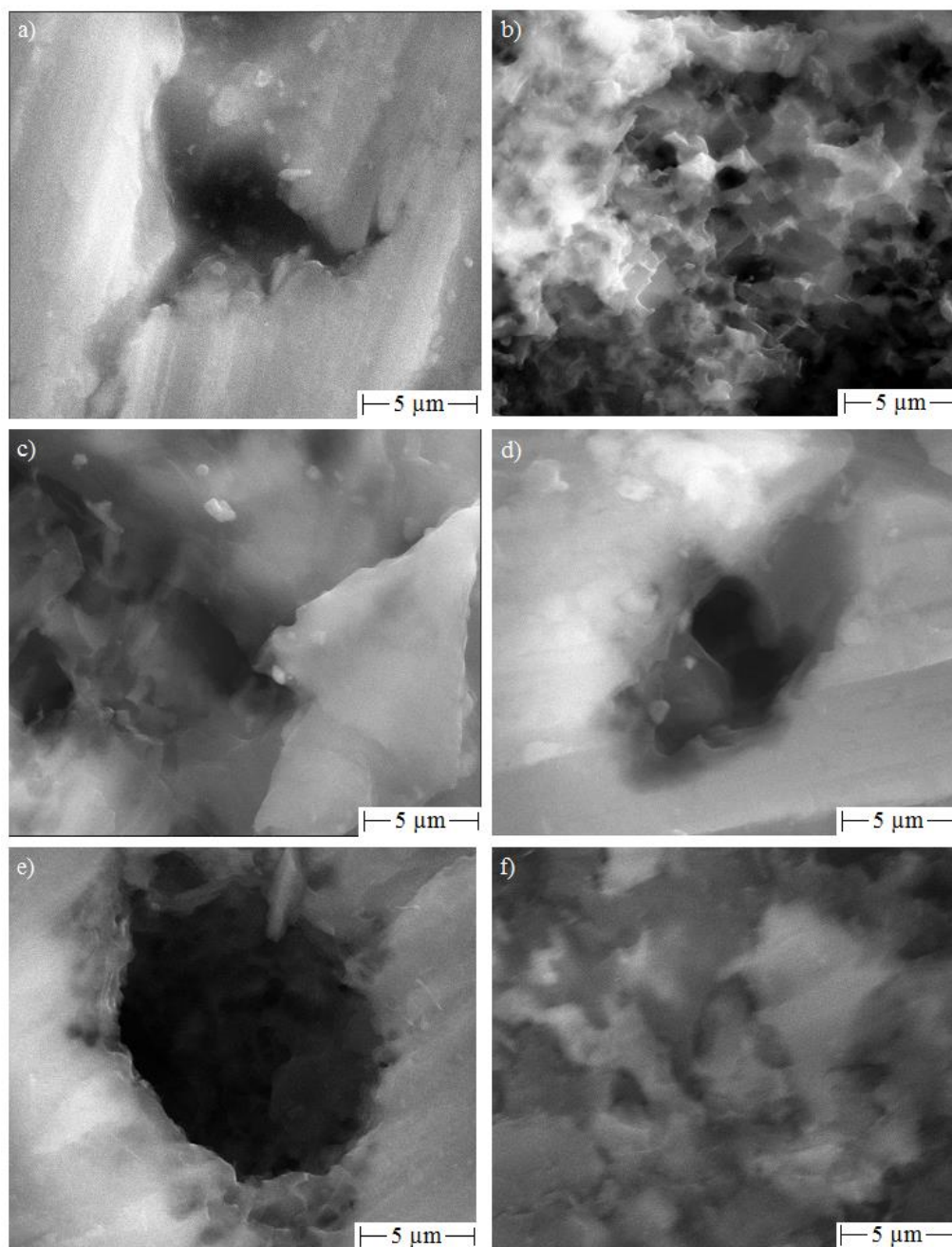


Figura 19 - Imagens de MEV das superfícies da liga processada por HPT e recozida nas temperaturas de (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 K, (e) 723 K e (f) 773 K, de magnitude de 10000x, obtidas após ensaio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Foram observados pites de maiores diâmetros nas amostras tratadas a 673 e 723 K, tendo essa última se mostrado ainda mais sensível aos ataques de corrosão, apresentando poros aparentemente mais profundos e de maiores diâmetros. Apenas as ligas recozidas nessas

temperaturas apresentaram comportamento de passivação durante os ensaios de polarização, de forma que a liga tratada a 673 K apresentou maior potencial de pite quando comparada a liga tratada a 723 K, o que pode ter contribuído para dificultar a propagação de pites nesse material.

Em relação às demais amostras analisadas, a que foi tratada a 773 K se mostrou menos sensível aos ataques de corrosão, apresentando uma superfície mais uniforme e menos agredida quando comparada às demais, seguida da liga tratada a 573 K, que apresentou comportamento semelhante, apesar de ter apresentado uma superfície mais degradada que a primeira. As duas ligas apresentaram comportamento de corrosão semelhante durante a análise de polarização, com valores parecidos de potencial de corrosão. Essas duas amostras apresentaram maior impedância no meio salino nos ensaios de EIE.

Por fim, as amostras recozidas a 523 e 623 K, que também apresentam valores próximos de potencial de corrosão, mostraram uma superfície um pouco mais degradada que as anteriores, porém mais resistente que aquelas tratadas a 673 e 723 K, como pode ser observado na Figura 19. Os resultados obtidos após a análise de MEV concordam com aqueles apresentados pelos ensaios de polarização (Figura 18) e com os resultados de impedância analisada na frequência de 30 mHz (Figura 17).

5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A fim de caracterizar o material após os ensaios de corrosão, foi realizada uma análise de FTIR-ATR. O resultado obtido é apresentado na Figura 20. Foram observadas algumas bandas características dos óxidos esperados para a superfície das amostras após serem submetidas aos ensaios de corrosão. Uma banda larga próxima de 520 cm^{-1} indica a presença de óxido de magnésio na superfície da liga. Foram observados também um pico próximo a 707 cm^{-1} e uma banda a 1063 cm^{-1} , indicando a presença de óxido de alumínio. Uma banda larga em 3350 cm^{-1} sugere um alongamento de hidroxila proveniente de moléculas de água absorvidas da superfície.

Portanto, a análise de FTIR sugeriu a formação de filmes compostos basicamente por óxidos de alumínio e de magnésio após as ligas recozidas terem sido submetidas a ensaios EIE e polarização potenciodinâmica.

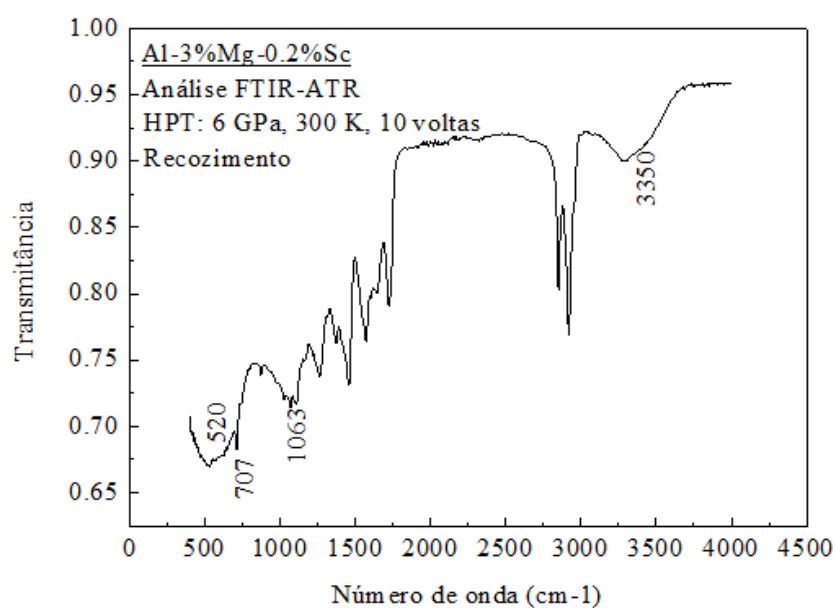


Figura 20 - Análise de FTIR-ATR para a liga após recozimento e ensaios de corrosão eletroquímica de impedância e polarização potenciodinâmica.

Todas as amostras analisadas apresentaram resultados semelhantes de forma que uma única curva, representativa para todas as temperaturas analisadas durante o recozimento, foi apresentada na Figura 20.

6. CONCLUSÃO

Este estudo comparou o comportamento de corrosão de uma liga Al-3%Mg0,2%Sc após solubilização e após processamento por HPT. O material processado possui tamanho de grão ~ 3 ordens de grandeza menor que o da liga não processada.

O processamento por HPT possibilitou a formação de um filme passivo mais protetor do que na liga solubilizada, com menor densidade de corrente de passivação avaliada pelos ensaios de polarização cíclica, menor número de doadores no filme de óxido, que apresentou comportamento de semicondutor do tipo n, analisado pela técnica de Mott-Schottky e alta impedância da camada de óxido mostrada pelos ensaios de EIE.

A liga solubilizada apresentou um filme com uma junção dos semicondutores tipos n e p, e esse filme se mostrou menos protetor que o filme semicondutor tipo n puro formado na superfície da liga com grãos ultrafinos.

A análise de MEV da superfície de corrosão mostrou pites maiores e mais profundos na superfície da liga solubilizada quando comparados aos formados na liga processada por HPT e foi, ainda, observada capacidade de repassivação da liga solubilizada, sendo esse um ponto positivo apresentado por esse material.

Dessa forma, observou-se que o processamento de deformação plástica severa por HPT contribuiu para a obtenção de um material com maior resistência à corrosão quando comparado ao material solubilizado, através da formação de um filme passivo de característica mais protetora, se mostrando menos sensível ao ataque por pites provocados por íons cloreto presentes no meio no qual as amostras foram analisadas. Sendo assim, se tornou interessante avaliar como o processamento por HPT seguido de recozimento interfere no comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc.

Através dos ensaios de EIE, observou-se que a resistência à corrosão foi consideravelmente reduzida quando os grãos passaram por uma etapa de crescimento anormal e aumento relevante da heterogeneidade na distribuição desses grãos, provocados pelo aumento de temperatura de 573 para 623 K. A redução do módulo de impedância indicou redução da resistência à corrosão das ligas com grãos maiores e mais heterogêneos, sendo a menor resistência à corrosão obtida para a amostra recozida a 673 K. A análise de polarização indicou que os materiais recozidos a 673 e 723 K, que apresentaram menor resistência à corrosão pela análise de EIE, apresentaram comportamento passivo, embora com densidade de corrente passiva em torno de 10^{-5} a 10^{-4} A/cm².

As análises de FTIR sugeriram a formação de filmes compostos basicamente por óxidos de alumínio e de magnésio e as imagens obtidas por MEV após a polarização anódica sem reversão do potencial mostraram uma superfície mais degradada para a amostra recozida a 723 K, que apresentou baixa resistência à corrosão nas análises por EIE. A amostra que apresentou superfície menos degradada após a polarização anódica foi a amostra recozida a 773 K, que apresentou maior impedância no meio salino.

A amostra recozida a 773 K se mostrou ser a mais resistente à corrosão entre as ligas recozidas, apesar de apresentar maior diâmetro de grãos se comparada às demais. Esse fato sugere que embora o tamanho dos grãos tenha importância considerável na resistência à corrosão desse material, a heterogeneidade se mostrou ainda mais relevante em se tratando do comportamento frente à corrosão em meio salino.

Avaliar a influência do tratamento térmico de recozimento no comportamento de corrosão do material foi de grande importância para esse estudo visto que essa análise mostrou o quanto a forma como os grãos se distribuem na microestrutura do material afeta a resistência à corrosão das ligas. Entretanto, foi observado que os materiais que não foram submetidos ao recozimento apresentaram melhor comportamento de corrosão se comparados aos materiais recozidos nas temperaturas entre 523 e 773 K, ressaltando a importância do tamanho e da homogeneidade na distribuição dos grãos frente ao comportamento de corrosão.

Portanto, a resistência à corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc é significativamente afetada pelo processamento ao qual o material é submetido, sendo que o tamanho dos grãos e a forma como eles se organizam na microestrutura da liga interferem consideravelmente na resistência à corrosão desse material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após analisar o comportamento de corrosão da liga Al-3%Mg-0,2%Sc em diferentes condições de microestrutura, algumas questões foram observadas e podem ser analisadas posteriormente, em continuação a esse estudo. Entre elas, pode-se citar:

- Avaliar com mais detalhes a camada passiva formada por essa liga e sua sensibilidade ao ataque de íons cloreto uma vez que foi observado comportamento de repassivação no material solubilizado que não se repetiu quando a liga foi submetida ao processamento por HPT.
- Avaliar como a heterogeneidade dos grãos atua na redução da resistência à corrosão dessa liga e ainda como se dá a formação da camada passiva nesses casos, visto que foi observado que materiais com estrutura de grãos mais heterogênea apresentaram comportamento de corrosão característico de corrosão localizada, enquanto os materiais com estrutura mais homogênea tendem a corroer de forma generalizada.
- Analisar como a densidade de deslocamentos interfere no comportamento de corrosão dessa liga variando o número de rotações a que ela é submetida durante o processamento por HPT a fim de se compreender por completo a interferência da microestrutura na resistência à corrosão do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOULKHAIR, N. T.; SIMONELLI, M.; PARRY, L.; ASHCROFT, I.; TUCK, C.; HAGUE R. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. *Progress in Materials Science*, v. 106, n. August 2018, p. 1–45, 2019.
- ANDREAU, O.; GUBICZA, J.; ZHANG, N. X.; HUANG, Y.; JENEI, P.; LANGDON, T. G. Effect of short-term annealing on the microstructures and flow properties of an Al-1% Mg alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, v. 615, p. 231–239, 2014.
- ARGADE, G. R.; KUMAR, N.; MISHRA, R. S. Stress corrosion cracking susceptibility of ultrafine grained Al-Mg-Sc alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 565, p. 80–89, 2013.
- AVTOKRATOVA, E.; SITDIKOV, O.; MUKHAMETDINOVA, O.; MARKUSHEV, M.; MURTY, S. V. S. N.; PRASAD, M. J. N. V.; KASHYAP, B. P. Microstructural evolution in Al e Mg e Sc e Zr alloy during severe plastic deformation and annealing. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 673, p. 182–194, 2016.
- BHAUMIK, S.; MOLODOVA, X.; GOTTSTEIN, G. Effect of stress on the annealing behavior of severely plastically deformed aluminum alloy 3103. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 21–22, p. 5826–5830, 2010.
- BRILLAS, E.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J; PÉREZ, E.; RODRÍGUES, R. Electrochemical oxidation of high-purity and homogeneous Al-Mg alloys with low Mg contents. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 7, p. 799–812, 1997.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CAVAZOS, J. L.; COLÁS, R. Aging of an Aluminum Alloy Resulting from Variations in the Cooling Rate. v. 8, n. October, p. 509–512, 1999.
- CHEN, J. Z.; LI, G. A.; CAI, X.; JIANG, J. T.; SHAO, W. Z.; YANG, L. ZHEN, L. Microstructure evolution and the resulted influence on localized corrosion in Al-Zn-Mg-Cu alloy during non-isothermal ageing. *Materials*, v. 11, n. 5, 2018.
- DAI, H.; WEI, L.; HUANG, H.; LIU, C.; JIA, Z.; XU, X. Effect of second-phase particle on localized corrosion in Al-Zn-Mg-Cu-Mn alloy friction stir welded joint. *Materials and Corrosion*, v. 72, p. 1113-1122, 2021.
- D'ANTUONO, D. S.; GAIES, J.; GOLUMBFSKIE, W.; TAHERI, M. L. Direct measurement of the effect of cold rolling on β phase precipitation kinetics in 5xxx series aluminum alloys. *Acta Materialia*, v. 123, p. 264–271, 2017.
- DINIZ, S. B.; BENATTI, E. A.; PAULA, A. S.; BOLMARO, R. E. SILVA, L. C.; MEIRELLES, B. G. Microstructural evaluation of an asymmetrically rolled and recrystallized 3105 aluminum alloy. *Integrative Medicine Research*, v. 5, n. 2, p. 183–189, 2016.

DONATUS, U.; THOMPSON, G. E.; OMOTOYINBO, J. A.; ALANEME, K. K.; ARIBO, S.; AGBABIKA, O. G. Corrosion pathways in aluminium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals society of China*, v. 27, p. 55–62, 2017.

DONATUS, U.; TERADA, M.; OSPINA, C. R.; QUEIROZ, F. M.; BUGARIN, A. F. S.; COSTA, I. On the AA2198-T851 alloy microstructure and its correlation with localized corrosion behaviour. *Corrosion Science*, v. 131, n. December 2017, p. 300–309, 2018.

DUMITRASCHKEWITZ, P.; GERSTL, S. S. A.; STEPHENSON, L. T.; UGGOWITZER, P. J.; POGATSCHER, S. Clustering in Age-Hardenable Aluminum Alloys. *Advanced Engineering Materials*, v. 20, p. 1-24, 2018.

EDALATI, K.; HORITA, Z. High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness. *Acta Materialia*, v. 59, n. 17, p. 6831–6836, 2011.

EDALATI, K.; HORITA, Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. *Materials Science and Engineering A*, v. 652, p. 325–352, 2016.

FANG, H.; LIU, H.; YAN, Y.; LUO, X.; XU, X.; CHU, X.; LU, Y.; YU, K.; WANG, D. Evolution of texture, microstructure, tensile strength and corrosion properties of annealed Al–Mg–Sc–Zr alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 804, n. September 2020, p. 140682, 2021.

GHOSH, K. S.; GAO, N.; STARINK, M. J. Characterisation of high pressure torsion processed 7150 Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 552, p. 164–171, 2012.

HAMAD, K.; YANG, H. W.; KO, Y. G. Interpretation of annealing texture changes of severely deformed Al–Mg–Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 300–305, 2016.

HE, C.; MO, W.; ZHENG, Y.; FENG, S. P.; LUO, B. A SECM study of redox activity on Al–Mg–Si alloy in organic/aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 888, p. 1-7, 2021.

HUANG, I. W.; HURLEY, B. L.; YANG F.; BUCHHEIT, R. G. Dependence on Temperature, pH, and Cl⁻ in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. *Electrochimica Acta*, v. 199, p. 242–253, 2016.

ISLAM, M. M.; MOSTAFA, A. O.; MEDRAJ, M. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials*, v. 2014, p. 1-33, 2014.

KAVALCO, P. M. Caracterização de material composto de matriz metálica a partir de uma liga de alumínio aeronáutico reciclado. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado em Materias Metálicos) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

KAWASAKI, M.; LEE, H. J.; LANGDON, T. G. Microstructural homogeneity and superplastic behavior in an aluminum–copper eutectic alloy processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Science*, v. 50, n. 20, p. 6700–6712, 2015.

KOMURA, S.; HORITA, Z.; FURUKAWA, M.; NEMOTO, M.; LANGDON, T. G. An

evaluation of the flow behavior during high strain rate superplasticity in an al-mg-sc alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 32, n. 13, p. 707–716, 2001.

KRYMSKIY, S. V.; ILYASOV, R. R.; AVTOKRATOVA, E. V.; SITDIKOV, O. S.; MARKUSHEV, M. V. Intergranular Corrosion of Cryorolled and Aged D16 Aluminum Alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 53, n. 6, p. 1091–1099, 2017.

MCCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer, 2010.

LAGE, M. D. A.; SOARES, R. B.; PEREIRA, P. H. R.; FIGUEIREDO, R. B.; LINS, V. F. C.; LANGDON, T. G. Effect of high-pressure torsion on corrosion behavior of a solution-treated Al-Mg-Sc alloy in a saline solution. *Materials Research*, v. 22, n. 5, p. 1–14, 2019.

LANZUTTI, A.; ANDREATTA, F.; MAGNAN, M.; FEDRIZZI, L. Microstructural and in-depth electrochemical characterization of Zn diffusion layers on aluminum 3xxx alloy. *Surface and Interface Analysis*, v. 51, n. 12, p. 1165–1172, 2019.

LI, B.; WANG, X.; CHEN, H.; HU, J.; HUANG, C.; GOU, G. Influence of heat treatment on the strength and fracture toughness of 7N01 aluminum alloy. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 678, p. 160–166, 2016.

LI, L.; HE, J.; LEI, J.; XU, W.; JING, X.; OU, X.; WU, S.; LI, N.; ZHANG, S. A sol – bath – gel approach to prepare hybrid coating for corrosion protection of aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*, v. 279, p. 72–78, 2015.

LI, Y.; ZHANG, T.; WANG, F. Effect of microcrystallization on corrosion resistance of AZ91D alloy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 14, p. 2845–2850, 2006.

LI, Z.; JIANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, D.; YAN, D.; RONG, L. Effect of minor Sc addition on microstructure and stress corrosion cracking behavior of medium strength Al-Zn-Mg alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 34, p. 1172–1179, 2018.

LI, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, X. G. Microstructure, elevated-temperature mechanical properties and creep resistance of dispersoid-strengthened Al-Mn-Mg 3xxx alloys with varying Mg and Si contents. *Materials Science and Engineering A*, v. 708, n. October, p. 383–394, 2017.

LIU, L.; JIA, Y. Y.; JIANG, J. T.; ZHANG, B.; LI, G. A.; SHAO, W. Z.; ZHEN, L. The effect of Cu and Sc on the localized corrosion resistance of Al-Zn-Mg-X alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 799, p. 1–14, 2019.

LIU, P.; HU, L.; ZHANG, Q.; YANG, C.; YU, Z.; ZHANG, J.; HU, J.; CAO, F. Effect of aging treatment on microstructure and corrosion behavior of Al-Zn-Mg aluminum alloy in aqueous solutions with different aggressive ions. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 64, p. 85–98, 2021.

LIU, Y.; MENG, G. Z.; CHENG, Y. F. Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 17, p. 4155–4163, 2009.

LU, L.; JIANG, F.; LIU J.; ZHANG, J.; WANG, G.; FENG, B.; TONG, M.; TANG, Z. The Influence of Annealing Temperature on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Al-6Mg-0.4Mn-0.14Sc-0.12Zr Alloy Cold Rolling Plate. *Frontiers in Materials*, v. 7, n. June, p. 1–9, 2020.

MA, P.; JI, P.; JIA, Y.; SHI, X.; YU, Z.; PRASHANTH, K. G. Effect of substrate plate heating on the microstructure and properties of selective laser melted Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg Alloy. *Materials*, v. 14, n. 2, p. 1–15, 2021.

MACHADO, C. S. C.; DONATUS, U., MILAGRE, M. X.; ARAUJO, J. V. S.; VIVEIROS, B. V. G.; KLUMPP, R. E.; PEREIRA, V. F.; COSTA, I. How microstructure affects localized corrosion resistance of stir zone of the AA2198-T8 alloy after friction stir welding. *Materials Characterization*, v. 174, n. February, 2021.

MANSFELD, F.; LIN, S.; KIM, S.; SHIH, H. Pitting and passivation of Al alloys and Al based metal matrix composites, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 137, p. 78-82, 1990.

MENG, C.; ZHANG, D.; ZHUANG, L.; ZHANG, J. Correlations between stress corrosion cracking, grain boundary precipitates and Zn content of Al-Mg-Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 655, p. 178–187, 2016.

MIYAMOTO, H. Corrosion of Ultra fine Grained Materials by Severe Plastic Deformation , an Overview. v. 57, n. 5, 2016.

MORETO, J. A.; MARINO, C. E. B.; FILHO, W. W. B.; ROCHA, L. A.; FERNANDES, J. C. S. 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, p. 30–41, 2014.

MOY, C. K. S.; WEISS, M.; XIA, J.; SHA, G.; RINGER, S. P.; RANZI, G. Influence of heat treatment on the microstructure , texture and formability of 2024 aluminium alloy. *Materials Science & Engineering A*, v. 552, p. 48–60, 2012.

NAKANO, H.; YAMAGUCHI, H.; YAMADA, Y.; OUE, S.; SON, I. J.; HORITA, Z.; KOGA, H. Effects of high-pressure torsion on the pitting corrosion resistance of aluminum-iron alloys. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, v. 77, n. 11, p. 543–549, 2013.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti – 6Al – 4V. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1521–1529, 2008.

PECH-CANUL, M. A.; PECH-CANUL, M. I.; PÉRES, P. B.; ECHEVERRÍA, M. The role of silicon alloying addition on the pitting corrosion resistance of an Al-12 wt.%Si alloy. *Electrochimica Acta*, v. 140, p. 258–265, 2014.

PEREIRA, P. H. R. Microstructural Stability and Flow Properties of an Al-Mg-Sc alloy Processed at Different Temperatures using Severe Plastic Deformation. 2018. 255 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia e Meio Ambiente, University of Southampton, Southampton, 2018.

PEREIRA, P. H. R.; WANG, Y. C.; YI, H.; LANGDON, T. G. Influence of grain size on the

flow properties of an Al-Mg-Sc alloy over seven orders of magnitude of strain rate. *Materials Science and Engineering A*, v. 685, n. January, p. 367–376, 2017.

PEREIRA, P. H. R.; HUANG, Y.; LANGDON, T. G. Examining the thermal stability of an Al-Mg-Sc alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Research*, v. 20, p. 39–45, 2017a.

PEREIRA, P. H. R.; HUANG, Y.; LANGDON, T. G. Thermal stability and superplastic behaviour of an Al-Mg-Sc alloy processed by ECAP and HPT at different temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 194, n. 1, 2017b.

POURALIAKBAR, H.; JANDAGHI, M. R.; KHALAJ, G. Constrained groove pressing and subsequent annealing of Al-Mn-Si alloy: Microstructure evolutions, crystallographic transformations, mechanical properties, electrical conductivity and corrosion resistance. *Materials and Design*, v. 124, p. 34–46, 2017.

QI, H.; LIU, X. Y.; LIANG, S. X.; ZHANG, X. L.; CUI, H. X.; ZHENG, L. Y.; GAO, F.; CHEN, Q. H. Mechanical properties and corrosion resistance of Al e Cu e Mg e Ag heat-resistant alloy modified by interrupted aging. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 657, p. 318–324, 2016.

QUEIROZ, F. M.; DONATUS, U.; RAMIREZ, O. M. P.; ARAUJO, J. V. S. A.; VIVEIROS, B. V. G.; LAMAKA, S.; ZHELUDKEVICH, M.; MASOUMI, M.; VIVIER, V.; COSTA, I.; MELO, H. G. Effect of unequal levels of deformation and fragmentation on the electrochemical response of friction stir welded AA2024-T3 alloy. *Electrochimica Acta*, v. 313, p. 271–281, 2019.

RADETIĆ, T.; POPOVIC, M.; JEGDIC, B.; ROMHANJI, E. Influence of annealing temperature on sensitisation behaviour and corrosion properties of an Al-6.8 wt% Mg alloy. *Materials and Corrosion*, v. 67, n. 8, p. 867–875, 2016.

REVILLA, R. I.; VERKENS, D.; RUBBEN, T.; GRAEVE, I. Corrosion and corrosion protection of additively manufactured aluminium alloys—a critical review. *Materials*, v. 13, n. 21, p. 1–25, 2020.

RØYSET, J.; RYUM, N. Kinetics and mechanisms of precipitation in an Al–0.2wt.%Sc alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 396, n. October 2004, p. 409–422, 2005.

SABIROV, I.; MURASHKIN, M. Y.; VALIEV, R. Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development. *Materials Science and Engineering A*, v. 560, p. 1–24, 2013.

SAKAI, G.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. Grain refinement and superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, v. 393, p. 344–351, 2005.

SEPEHRBAND, P.; WANG, X.; JIN, H.; ESMAEILI, S. Microstructural evolution during non-isothermal annealing of a precipitation-hardenable aluminum alloy: Experiment and simulation. *Acta Materialia*, v. 94, p. 111–123, 2015.

SHAO, H.; CAI, L.; SHAN, D.; WANG, K.; LI, L.; ZHANG, G.; ZHAO, Y. Microstructure

and high strength – ductility synergy of Ti – 6Al – 4V alloy induced by joule heat treatment. *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 16609–16617, 2018.

SILVA, C. L. P.; OLIVEIRA, A. C.; COSTA, C. G. F.; FIGUEIREDO, R. B.; LEITE, M. F.; PEREIRA, M. M.; LINS, V. F. C.; LANGDON, T. G. Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium. *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 10, p. 5992–6003, 2017.

SILVA, R. M. P.; IZQUIERDO, J.; MILAGRE, M. X.; ABREU, A. M. B.; COSTA, I.; SOUTO, R. M. Use of amperometric and potentiometric probes in scanning electrochemical microscopy for the spatially-resolved monitoring of severe localized corrosion sites on aluminum alloy 2098-t351. *Sensors (Switzerland)*, v. 21, n. 4, p. 1–15, 2021.

SITDIKOV, O.; GARİPOVA, R.; AVTOKRATOVA, E.; MUKHAMETDINOVA, O.; MARKUSHEV, M. Effect of temperature of isothermal multidirectional forging on microstructure development in the Al-Mg alloy with nano-size aluminides of Sc and Zr. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 746, p. 520–531, 2018.

SMOLA, B.; STULÍKOVÁ, I.; OCENASEK, V.; PELCOVÁ, J.; NEUBERT, V. Annealing effects in Al-Sc alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 462, n. 1–2, p. 370–374, 2007.

SON, I. J.; NAKANO, H.; OUE, S.; KOBAYASHI, S.; FUKUSHIMA, H.; HORITA, Z. Pitting Corrosion Resistance of Anodized Aluminum-Copper Alloy Processed by Severe Plastic Deformation. *Materials Transactions*, v. 49, n. 11, p. 2648–2655, 2008.

TANG, Z.; JIANG, F.; LONG, M.; JIANG, J.; LIU, H.; TONG, M. Effect of annealing temperature on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al-Mg-Mn-Sc-Zr alloy. *Applied Surface Science*, v. 514, n. March, 2020.

TIAN, W.; LI, S.; WANG, B.; LIU, J.; YU, M. Pitting corrosion of naturally aged AA 7075 aluminum alloys with bimodal grain size. *Evaluation and Program Planning*, v. 113, p. 1–16, 2016.

WANG, X.; NIE, M.; WANG, C. T.; WANG, S. C.; GAO, N. Microhardness and corrosion properties of hypoeutectic Al-7Si alloy processed by high-pressure torsion. *Materials and Design*, v. 83, p. 193–202, 2015.

WANG, X. H.; WANG, J. H.; FU, C. W. Characterization of pitting corrosion of 7A60 aluminum alloy by en and EIS techniques. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 24, n. 12, p. 3907–3916, 2014.

XIAO, Y. P.; PAN, Q. L.; LI, W. B.; LIU, X. Y.; HE, Y. B. Influence of heat treatment on corrosion behaviour of Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Sc alloy. *Materials and Corrosion*, n. 5, p. 421–430, 2012.

YIN, B.; FANG, L.; TANG, A. Q.; HUANG, Q. L.; HU, J.; MAO, J. H.; BAI, G.; BAI, H. Novel strategy in increasing stability and corrosion resistance for super-hydrophobic coating on aluminum alloy surfaces. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 1, p. 580–585, 2011.

ZHA, M.; LI, Y.; MATHIESEN, R. H.; BJORGE, R.; ROVEN, H. J. Achieve high ductility

and strength in an Al-Mg alloy by severe plastic deformation combined with inter-pass annealing. *Materials Science and Engineering A*, v. 598, p. 141–146, 2014.

ZHANG, B.; LI, Y.; WANG, F. Observations of anomalies in the anodic behaviour of microcrystalline aluminium. *Corrosion Science*, v. 52, n. 8, p. 2612–2615, 2010.

ZHENG, Q.; WU, J.; JIANG, H.; ZHANG, L.; ZHAO, J.; HE, J. Effect of micro-alloying element La on corrosion behavior of Al-Mg-Si alloys. *Corrosion Science*, v. 179, n. September 2020, 2021.

ZHILYAEV, A. P.; LANGDON, T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, v. 53, n. 6, p. 893–979, 2008.

ZHU, G.; CUI, X.; ZHANG, Y.; CHEN, S.; DONG, M.; LIU, H.; SHAO, Q.; DING, T.; WU, S.; GUO, Z. Poly (vinyl butyral)/Graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anticorrosion. *Polymer*, v. 172, n. March, p. 415–422, 2019.