



Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Uso da SECM para estudo da corrosão da liga AA2024-T3 soldada por FSW

Patrícia H. Suegama<sup>a</sup>, Hercílio G. de Melo<sup>b</sup>, Vincent Vivier<sup>c</sup>

### Abstract

The high strength Al alloy used in aircraft construction exhibit limitations in the welding process by conventional fusion techniques, presenting defects such as porosity, solidification cracking and melting at grain boundaries. Therefore, the aircraft joining process used with these materials is the riveting, resulting in weight gain. For example, the use of Friction Stir Welding (FSW) in an Eclipse 500 commercial jet resulted in a 50 pound weight reduction. Estimating a useful live of 100,000 hours of flight, and that, for this period, each pound reduction results in savings of US \$ 7,000.00, which means a saving of US \$ 350,000.00 replacing the screws by FSW[1]. In this work, the scanning electrochemical microscope (SECM) was used to study the localized corrosion of aluminum alloy 2024-T3 welded by FSW. Approach curves as a function of time were acquired in different welding positions in hydroquinone acid solution. The physical characterization was made by optical and scanning electron microscopy. The results showed that the SECM may be used to study the corrosion at different weld points identifying the most susceptible to the process region. The physical characteristics agreed with the results of SECM, showing that the approximation curve is a suitable methodology for the study of corrosion in such systems.

**Keywords:** AA2024, Friction stir welding, SECM

### Resumo

As ligas de Al de elevada resistência mecânica usadas em aeronaves exibem limitações nos processos de soldagem por técnicas de fusão convencionais, apresentando defeitos como porosidades, trincas de solidificação e fusão nos contornos de grão. Por isso, o processo de junção em aeronaves construídas com estes materiais é a rebitagem, implicando em ganho de peso. Por exemplo, o uso da solda por fricção (FSW) no jato comercial Eclipse 500 resultou em uma redução de peso de 50 libras. Estimando uma vida útil de 100.000 horas de voo, e que, para este período, cada libra de redução no peso resulta em uma economia de US\$ 7.000,00, prevê-se uma economia total de cerca de US\$ 350.000,00 pela substituição

<sup>a</sup> PhD, Química – UFGD

<sup>b</sup> PhD, Engenheiro Químico – USP

<sup>c</sup> PhD, Engenheiro Eletroquímico - UPMC

de parafusos pela FSW [1]. Neste trabalho, o microscópio eletroquímico de varredura (SECM) foi utilizado para estudar a corrosão localizada da liga de alumínio 2024-T3 soldada por FSW. Curvas de aproximação em função do tempo foram adquiridas em diferentes posições da solda em solução ácida de hidroquinona 10 mM. Os resultados mostraram que o SECM pode ser utilizado para estudar a corrosão em diferentes pontos da solda identificando a região mais suscetível ao processo. Na caracterização física (SEM e microscopia óptica) concordaram com os resultados de SECM, mostrando que as curvas de aproximação é uma metodologia adequada para o estudo da corrosão em tais sistemas.

**Palavras-chave:** AA2024, FSW, SECM

## Introdução

---

Aço O SECM é uma técnica que utiliza um ultra micro- eletrodo (UME ) como sensor para avaliar a reatividade local, e um de seus modos de operação é o *feedback (feedback mode)*[2, 3]. Neste, aplica-se um potencial sobre o UME capaz de provocar uma reação eletroquímica de interesse, a qual pode ser tanto a oxidação como a redução de uma substância conhecida, denominada mediador. A reação eletroquímica deste sobre a ponta do UME polarizado, quando este se encontra muito próximo à superfície de um substrato, gera uma corrente resultante de processos faradaicos que, no caso do estudo de corrosão, pode ser relacionada à atividade eletroquímica local em um eletrodo de trabalho.[2, 4]

Uma das etapas essenciais para a interpretação dos ensaios de SECM são as curvas de aproximação. Nestas o UME polarizado no potencial de interesse é posicionado sobre o substrato, e, por meio de um motor de passo, é aproximado da superfície com velocidade controlada.[2] Quando o UME se encontra afastado do substrato, a corrente determinada ( $i_{ss}$ ) está relacionada à reação do mediador sobre a ponta do UME, e é proporcional à concentração deste no *bulk* da solução. Já quando o UME está próximo ao substrato, o fluxo de espécies até sua ponta é controlado apenas por difusão. Neste caso, a corrente na ponta depende da natureza do substrato: isolante ou condutor. No primeiro caso, tem-se o que se denomina *feedback* negativo, o substrato não apresenta atividade eletroquímica, não regenera o mediador para a condição na qual ele reage na ponta do UME polarizado, e a corrente determinada ( $i$ ) será inferior àquela no *bulk* da solução ( $i_{ss}$ ). No caso de um substrato condutor, *feedback* positivo, o mediador será regenerado à condição na qual pode reagir na ponta do UME polarizado. Os diversos ciclos redox na superfície do substrato ativo proporcionam uma retroalimentação, provocando um aumento na corrente medida na ponta do UME, sendo esta superior à  $i_{ss}$ . A curva de aproximação é traçada plotando-se  $i/i_{ss}$  (corrente normalizada) em função de  $L$  (razão entre da distância entre o UME e o substrato,  $d$ , e o raio da ponta,  $a$ ) da superfície do eletrodo.[2, 5]

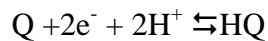
Neste trabalho utilizou-se curvas de aproximação obtidas por SECM no modo *feedback* para avaliar a reatividade local nas diferentes regiões da superfície de uma liga de alumínio 2024-T3 soldada por fricção (*Friction Stir Welding* – FSW).

## Metodologia

---

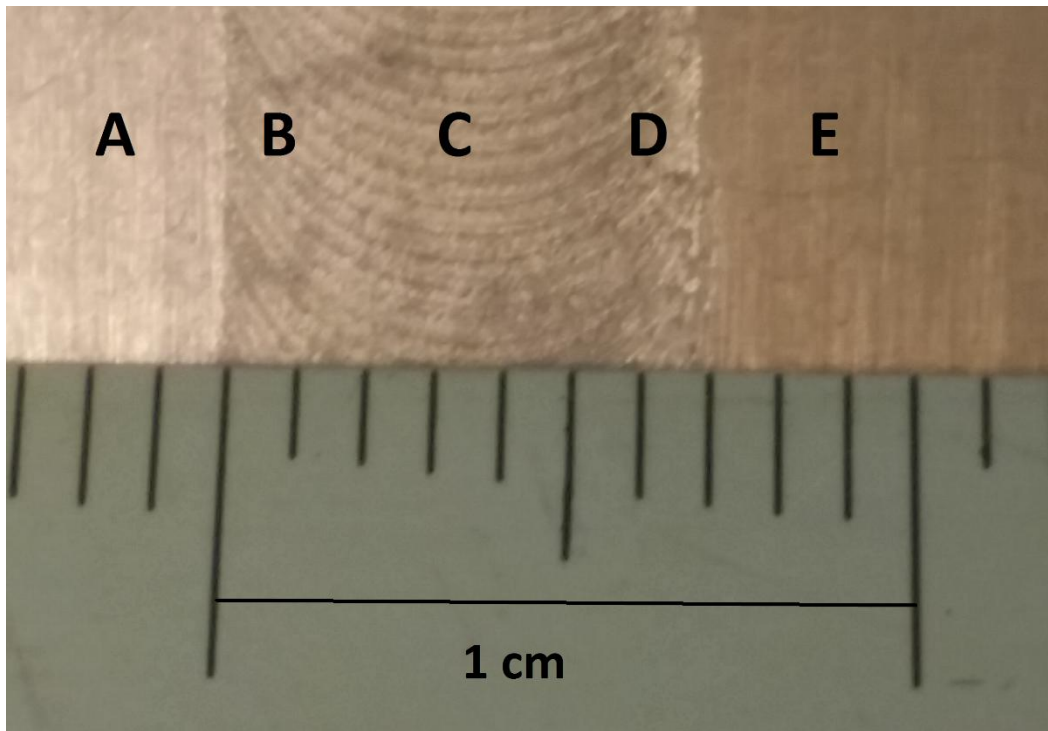
A sonda utilizada consistiu de um UME de platina de  $\phi=25 \mu\text{m}$ . Como mediador para os ensaios de SECM, utilizou-se uma solução contendo o mediador hidroquinona (HQ)  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em uma solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , sulfato de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e cloreto de sódio  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . Tallman *et al.*[6, 7] testaram diversos mediadores para determinar a reatividade local na superfície da liga de alumínio 2024-T3, eles verificaram que a hidroquinona, um mediador neutro, não influenciou a atividade dos intermetálicos e da liga, apresentou corrente de estado estacionário no microeletrodo de platina do SECM quando aplicado um potencial constante. Nas curvas de aproximação, quando obtidas nas mesmas soluções sem a presença do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , as curvas de aproximação se mantiveram constantes com o tempo de imersão.

A reação redox da HQ está apresentada na equação (1). Neste trabalho, a condição oxidada desta espécie será representada como Q.



A célula eletroquímica era composta por uma rede de platina como eletrodo auxiliar, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, duas chapas da liga 2024-T3 soldadas por FSW como eletrodo de trabalho e o UME. Para a obtenção das curvas de aproximação em função do tempo de imersão era aplicado sobre o UME o potencial de oxidação da HQ ( $0,45 \text{ V/ECS}$ ), enquanto o eletrodo de trabalho permanecia no potencial de circuito aberto.

Para obtenção das curvas de aproximação, a amostra da liga AA2024 soldada era posicionada sob o UME, que era aproximado de sua superfície com velocidade de  $1 \mu\text{m s}^{-1}$ . As curvas foram obtidas em função do tempo de imersão em cinco posições diferentes, conforme identificado na Figura 1. Nesta, a região A corresponde à zona termicamente afetada do lado do avanço (heat affected zone – HAZ-A) da ferramenta de FSW, B é a zona termomecanicamente afetada do lado do avanço (thermomechanically affected zone – TMAZ – A), C se encontra sobre o cordão de solda propriamente dito (*nugget*); D é a TMAZ – R (lado do retrocesso da solda) e E é a HAZ-R.



**Figura 1** – Foto da superfície da liga AA2024-T3 soldada por FSW com identificação dos locais onde foram obtidas as curvas de aproximação.

A caracterização microestrutural da superfície da solda foi realizada por imagens de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Philips XL-30.

### Resultados e discussão

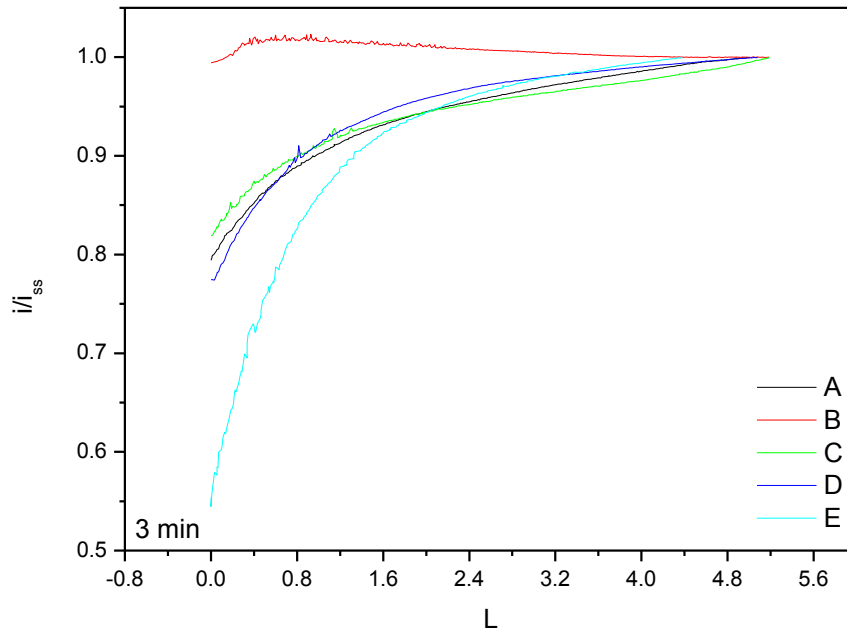
Na figura 2 são apresentadas as curvas de aproximação obtidas nas posições A, B, C, D e E após (A) 3 min, (B) 15 min e (C) 40 min de imersão. Após 3 min (Fig. 2A), quase todas as curvas de aproximação apresentam *feedback* negativo. A posição E (HAZ-R) apresenta menor valor de  $i/i_{ss}$  indicando menor atividade que as demais regiões. Já na posição B (TMAZ-A), é possível observar que a razão  $i/i_{ss}$  é maior que 1, o que indica que é uma região mais ativa que as demais. Nesta a Q é reduzida consumindo os elétrons liberados pela reação de oxidação do metal, regenerando o mediador, que irá se oxidar sobre a ponta do UME polarizado.

Com o aumento do tempo de imersão (15 min), Fig. 2B, a posição B (TMAZ-A) passa a apresentar *feedback* positivo indicando que o ataque do eletrólito está ocorrendo de forma mais intensa nesta posição. Para a posição C (*nugget*), também é observado aumento da razão  $i/i_{ss}$ , indicando que esta também está se tornando mais ativa em relação ao tempo de imersão de 3 min.

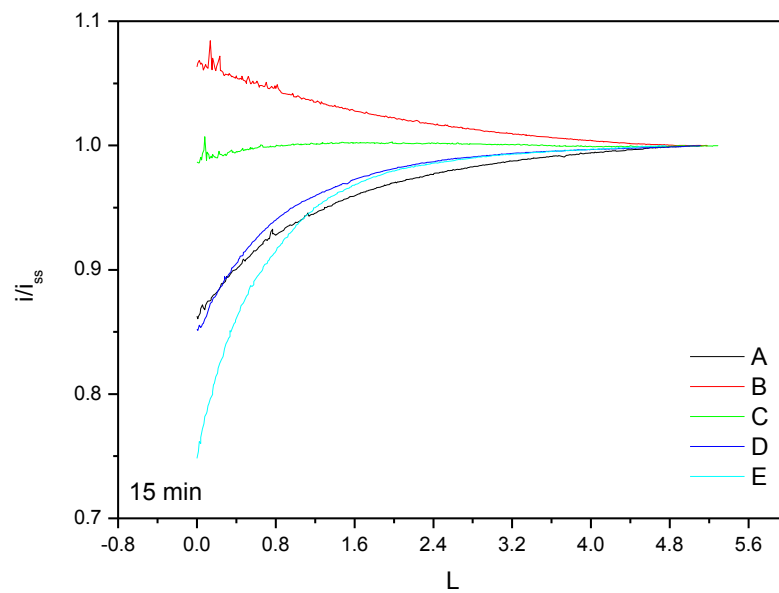
Na Fig. 2C (45 min) observa-se que as 3 posições referentes à solda FSW apresentam *feedback* positivo, mostrando aumento da atividade em toda esta região em relação à HAZ.

No que concerne à região de solda, a região B (TMAZ-A) é a que apresenta maior atividade (maior razão  $i/i_{ss}$ ). A região D, após 45 min de imersão, se torna mais ativa que a região C, o que mostra que a região do *nugget* é aquela que apresenta menor atividade.

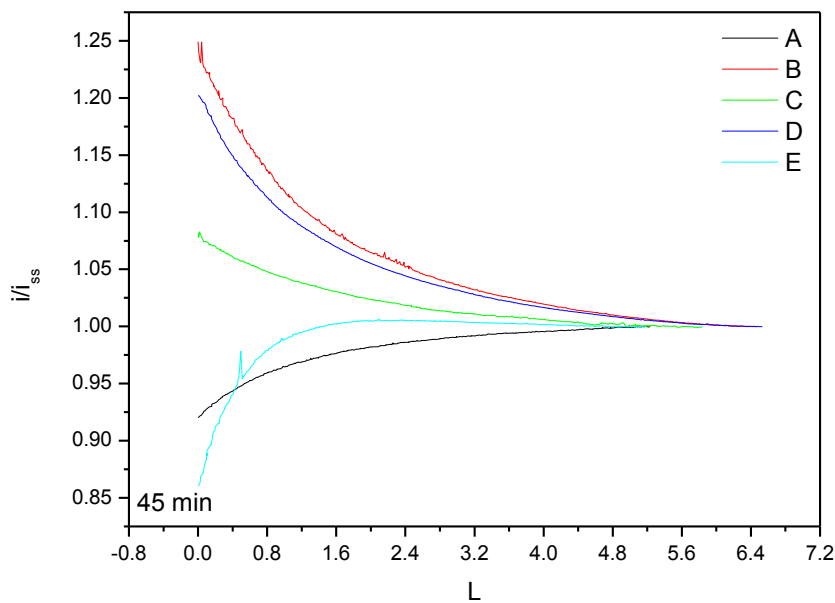
(A)



(B)



(C)



**Figura 2 –** Curvas de aproximação obtidas nas regiões apresentadas na Figura 1 em função do tempo de imersão da liga AA2024-T3 soldada por FSW em solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , sulfato de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e cloreto de sódio  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  contendo hidroquinona (HQ)  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ : (A) 3 min, (B) 15 min e (C) 45 min.

Na Fig. 3A é apresentada a variação da corrente em função do tempo da localização na amostra a uma posição fixa de  $L = 0,015 (d/a)$  e em Fig. 3B, da razão de corrente  $i/i_{ss}$  também em função da distância a  $L = 0,015$ . Em Fig. 3a observa-se que as regiões fora da solda apresentam corrente inferior à qualquer região da solda. Após 3 min e 15 min, a corrente na região B é maior que nas regiões C e D, indicando uma região mais ativa. Após 45 min, a região D se torna tão ativa quanto a região B.

Na Fig. 3B observa-se que a razão da corrente vai aumentando com o aumento do tempo, indicando a ativação da superfície, possivelmente pela dissolução da camada de óxidos sobre a superfície pelo ácido da solução.

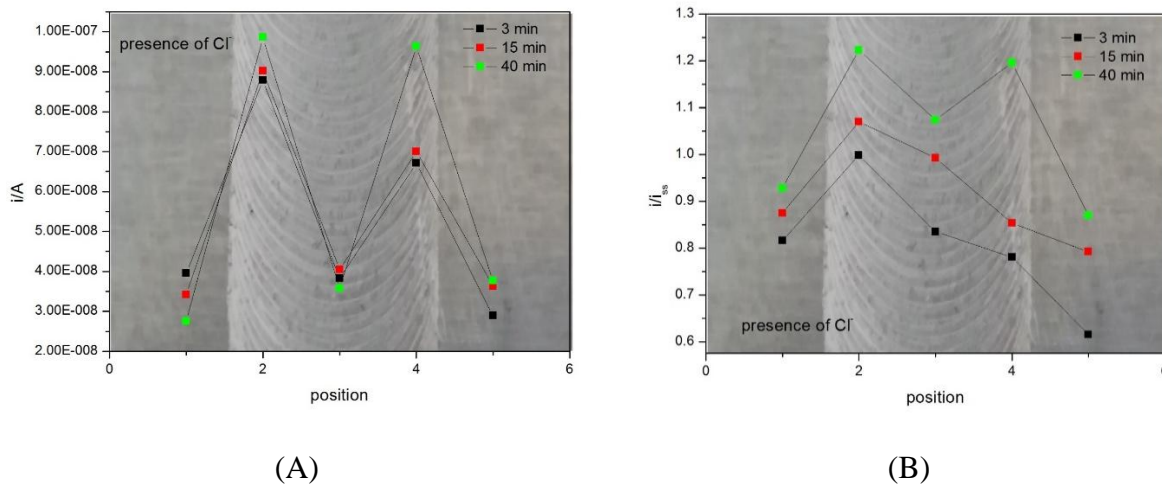


Figura 3 – Gráfico de (A)  $i$  e (B)  $i/i_{ss}$  (em  $L = 0,015$ ) em função da distância após 3 min, 15 min e 40 min de imersão em solução de hidroquinona (HQ)  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em uma solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , sulfato de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e cloreto de sódio  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na figura 4, imagem obtida após 24 h de imersão em solução ácida de hidroquinona, observa-se a formação de bolhas sobre o lado do avanço, indicativo de maior atividade desta região.

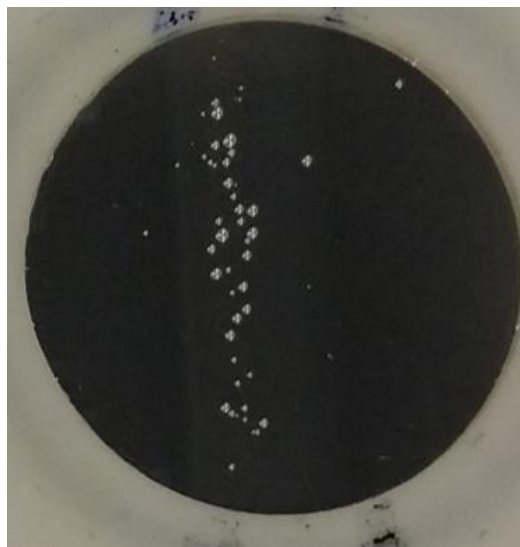
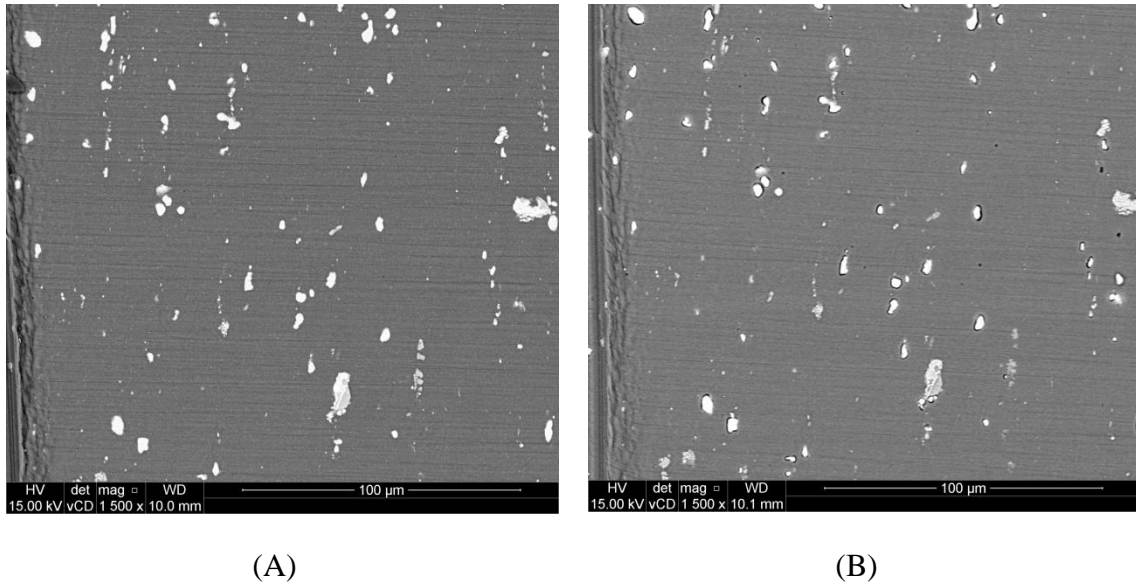


Figura 4 – Foto da área exposta após 12 h de imersão em solução de hidroquinona (HQ)  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em uma solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e sulfato de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

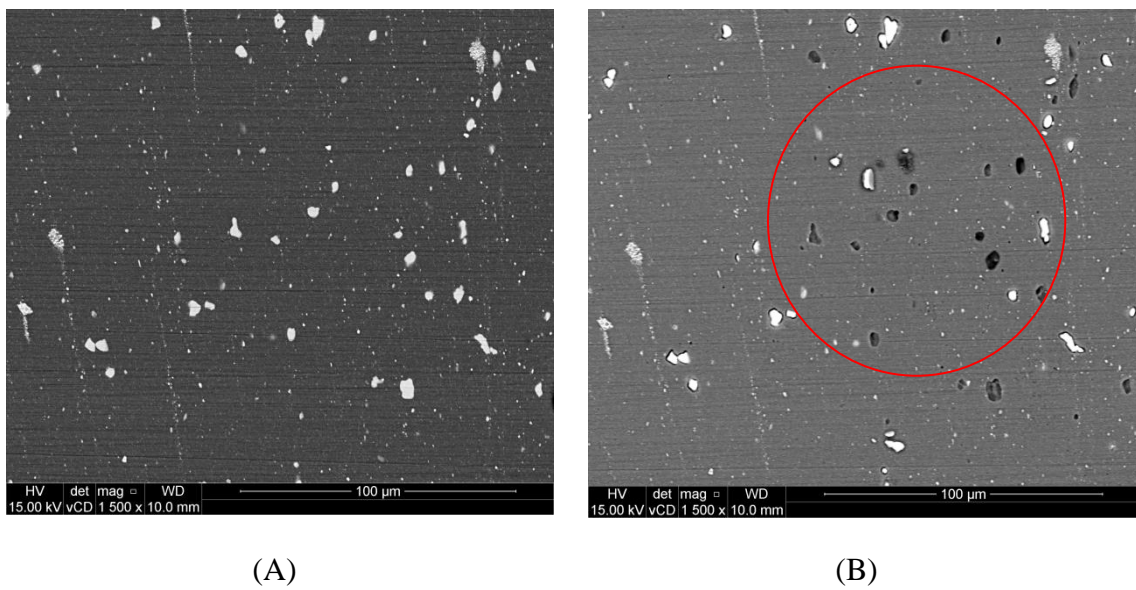
Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários das regiões A, B, C e D antes e após exposição a 12 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentadas nas figuras 5-8. Nas regiões A, C e D observa-se uma leve dissolução ao redor dos intermetálicos e na região B, as dissolução ocorreu de



forma mais acentuada alcançando o ponto do intermetálico desaparecer da superfície exposta, indicando novamente que esta região apresenta maior atividade que as demais.

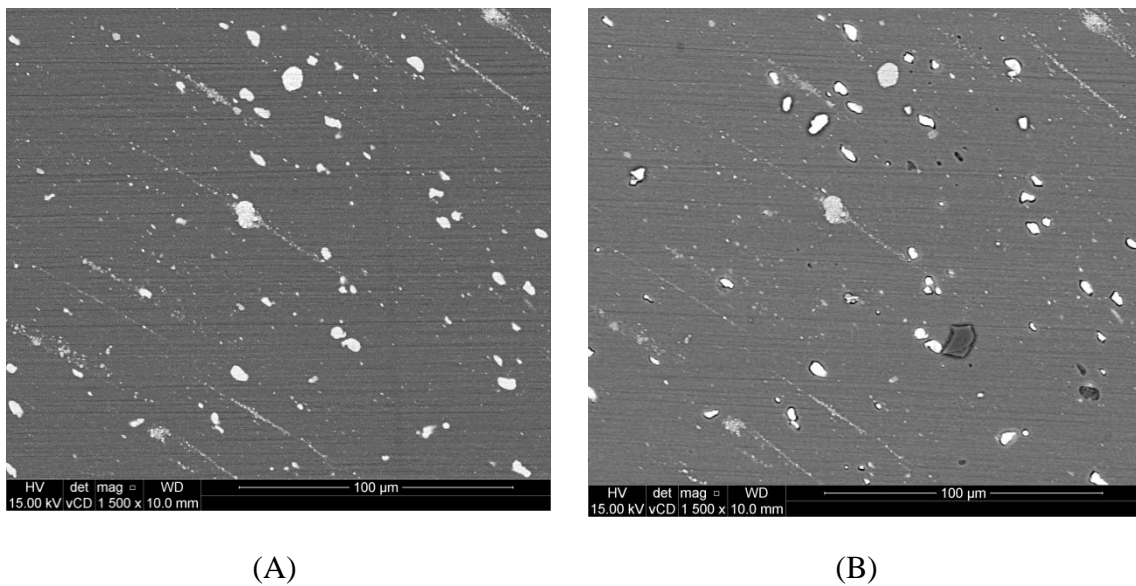


**Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da região A (A) antes e (B) após exposição a 12 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,005 mol L<sup>-1</sup>.**

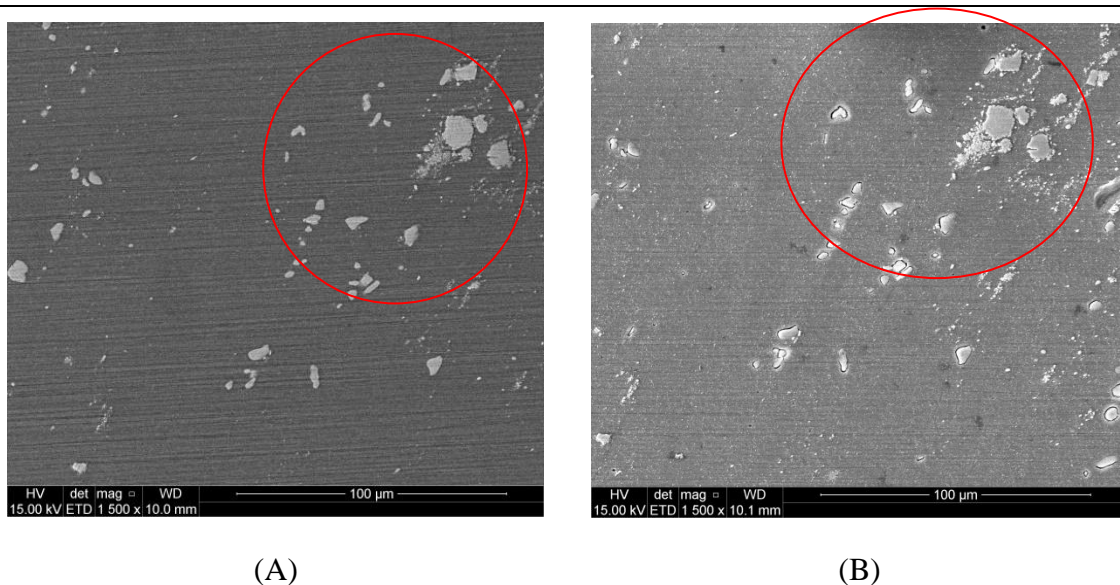


**Figura 6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da região B (A) antes e (B) após exposição a 12 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,005 mol L<sup>-1</sup>.**





**Figura 7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da região C (A) antes e (B) após exposição a 12 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .**



**Figura 8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da região D (A) antes e (B) após exposição a 12 h de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .**

## Conclusões

Os resultados mostraram que o SECM pode ser utilizado para estudar a corrosão em diferentes pontos da solda identificando a região mais suscetível ao processo. As imagens obtidas na caracterização física concordaram com os resultados de SECM, mostrando que as curvas de aproximação é uma metodologia adequada para o estudo da corrosão em tais sistemas.

---

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem auxílio da Capes Processo: COFECUB 7307/14-4.

## Referências bibliográficas

---

- [1] MENDEZ P.F., EAGAR T.W. New trends in weldings in the aeronautic industry. 2ND CONFERENCE OF NEW MANUFACTURING TRENDS. Spain, . p. 19-20, 2002.
- [2] BARD A.J., MIRKIN M.V. **Scanning Electrochemical Microscopy**: 2<sup>nd</sup> ed., Florida, CRC Press; 2012, 670 p..
- [3] KARNICKA K., ECKHARD K., GUSCHIN D.A., STOICA L., KULESZA P.J., SCHUHMANN W. Visualisation of the local bio-electrocatalytic activity in biofuel cell cathodes by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 1998-2002 2007
- [4] KWAK J., BARD A.J. Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode. **Analytical Chemistry** v. 61, p. 1221-1227, 1991.
- [5] WIPF D.O., BARD A.J.. Scanning Electrochemical Microscopy: VII . Effect of Heterogeneous Electron-Transfer Rate at the Substrate on the Tip Feedback Current. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, p. 469-474, 1991.
- [6] TALLMAN D.E., VANG C., WALLACE G.G., BIERWAGEN G.P. Direct Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminum and Aluminum Alloy by Electron Transfer Mediation. **Journal of Electrochemical Society**;v. 149, p. C173-C9, 2002.
- [7] JENSEN M.B., GUERARD A., TALLMAN D.E., BIERWAGEN G.P. Studies of Electron Transfer at Aluminum Alloy Surfaces by Scanning Electrochemical Microscopy. **Journal of Electrochemical Society**, v. 155, p. C324-C32, 2008.