

**UNESP – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química**

Haroldo Marques Gonçalves

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO LOCALIZADO NAS
DIFERENTES REGIÕES DA LIGA AA2024-T3/AA7475-T651 SOLDADA POR
FSW**

**Araraquara
2018**

HAROLDO MARQUES GONÇALVES

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO LOCALIZADO NAS
DIFERENTES REGIÕES DA LIGA AA2024-T3/AA7475-T651 SOLDADA POR
FSW

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

G635e Gonçalves, Haroldo Marques
Estudo do comportamento eletroquímico localizado nas
diferentes regiões da liga AA2024-T3/AA7475-T651 soldada por
FSW / Haroldo Marques Gonçalves. – Araraquara : [s.n.], 2018
131 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química
Orientador: Cecílio Sadao Fugivara

1. Ligas de alumínio. 2. Soldagem por fricção.
3. Eletroquímica. 4. Corrosão. 5. Alumínio - Corrosão. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Estudo do comportamento eletroquímico localizado nas diferentes regiões da liga AA2024-T3/AA7475-T651 soldada por FSW"

AUTOR: HAROLDO MARQUES GONÇALVES

ORIENTADOR: CECILIO SADAQ FUGIVARA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CECILIO SADAQ FUGIVARA
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Dra. MARINA MAGNANI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. ZEKI NAAL
Departamento de Física e Química / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP - Ribeirão Preto


Prof. Dr. ELIVELTON ALVES FERREIRA
Departamento de Físico-Química / Universidade Federal Fluminense - UFF- Volta Redonda - RJ

Araraquara, 27 de março de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Haroldo Marques Gonçalves

Nome em citações bibliográficas: GONÇALVES, H.M.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química. Rua Professor Francisco Degni Jardim Quitandinha - Araraquara-SP.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo.
Título: Estudo do comportamento eletroquímico localizado nas diferentes regiões da liga AA2024-T3/AA7475-T651 soldada por FSW. 2013-2018.
Orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Mestrado em Química

Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Dourados.
Título: Estudo do Comportamento Eletroquímico de Ligas de Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5% e Etilenoglicol 40% em NaCl 3,5%. Concluído em 2013.
Orientador: Prof. Dr. Ivan Ramires
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Graduação em Química - Licenciatura

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados.
Título: O Recurso Lúdico no Processo Ensino-Aprendizagem: Vantagens e Desvantagens. Concluído em 2010.
Orientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro.
Graduação interrompida em Física - Licenciatura.
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados. Ano de interrupção: 2007.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2017 - 2017 Curso de curta duração em EIS: fundamentos, aplicações e instrumentação. (Carga horária: 1h). Interprise, Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE, Santo

- André - SP, Brasil.
- 2017 - 2017 Curso de curta duração em Equipamentos portáteis, eletrodos impressos e técnicas hifenadas. (Carga horária: 1h). Metrohm Brasil, Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE, Santo André - SP, Brasil.
- 2017 - 2017 Curso de curta duração em Microscopia Eletrônica de Varredura. (Carga horária: 40h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ-UNESP, Araraquara - SP, Brasil.
- 2016 - 2016 Extensão universitária em I Workshop sobre Corrosão Localizada e Ligas de Al Soldadas por FSW. (Carga horária: 8h). Universidade de São Paulo, IQ-USP, São Paulo - SP, Brasil.
- 2015 - 2015 Curso de curta duração em Thomson Reuters. (Carga horária: 3h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ - UNESP - Araraquara - SP, Brasil.
- 2015 - 2015 Curso de curta duração em SECM: a tool for mapping (electro-chemical reactions). (Carga horária: 2h). Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XX SIBEE, Uberlândia - MG, Brasil.
- 2015 - 2015 Curso de curta duração em Integrando a Eletroquímica e Eletroanalítica em MG: desafios e perspectivas. (Carga horária: 4h). Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, XX SIBEE, Uberlândia - MG, Brasil.
- 2014 - 2014 Curso de curta duração em Inglês Instrumental II. (Carga horária: 33h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ-UNESP, Araraquara - SP, Brasil.
- 2014 - 2014 Curso de curta duração em Difração e Espalhamento de Raios X. (Carga horária: 16h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ - UNESP, Araraquara - SP, Brasil.
- 2014 - 2014 Curso de curta duração em X-Ray Absorption. (Carga horária: 40h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ-UNESP, Araraquara - SP, Brasil.
- 2013 - 2013 Curso de curta duração em School Advanced Science on Electrochemistry. (Carga horária: 40h). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
- 2007 - 2007 Curso de curta duração em Sensores Potenciométricos: Teoria

e Aplicações. (Carga horária: 8h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados, Brasil.

2007 - 2007 Curso de curta duração em Métodos de Triagem de Atividades Biológicas de Produtos Naturais. (Carga horária: 8h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD

Vínculo institucional

2013 - 2013 Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Docente Substituto, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva

2011 - 2013 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Mestrando, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva

Atividades

06/2013 -
09/2013

Graduação, Agronomia

Disciplinas ministradas:
Química Orgânica Experimental

06/2013 -
09/2013

Graduação, Engenharia de Alimentos

Disciplinas ministradas:
Físico-Química II

06/2013 -
09/2013

Graduação, Engenharia de Alimentos

Disciplinas ministradas:
Físico-Química I

06/2013 -
09/2013

Graduação, Engenharia de Produção

Disciplinas ministradas:
Química Geral Experimental

06/2013 -
09/2013

Graduação, Biotecnologia

Disciplinas ministradas:
Fundamentos de Físico-Química Experimental

06/2013 -
09/2013

Graduação, Química

Disciplinas ministradas:
REUNI - Tecnologia da Informação e Comunicação

03/2013 - 06/2013	Graduação, Química <i>Disciplinas ministradas: Química Inorgânica III</i>
03/2013 - 06/2013	Graduação, Química <i>Disciplinas ministradas: Química Inorgânica II</i>
03/2013 - 06/2013	Graduação, Gestão Ambiental <i>Disciplinas ministradas: Química Geral</i>
03/2013 - 06/2013	Graduação, Engenharia de Energia <i>Disciplinas ministradas: Química Geral Tecnológica Teórica</i>
03/2013 - 06/2013	Graduação, Engenharia de Alimentos <i>Disciplinas ministradas: Química Geral</i>
03/2013 - 04/2013	Graduação, Biotecnologia <i>Disciplinas ministradas: Fundamentos de Química Orgânica - Curso de Verão</i>
03/2013 - 06/2013	Graduação, Engenharia de Energia <i>Disciplinas ministradas: Química Geral Tecnológica Experimental</i>

2. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS

Vínculo institucional

2007 - 2007 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Monitor, Carga horária: 8, Regime: Parcial. Monitor da disciplina de Mecânica pelo curso de Física da UEMS. No período de abril a novembro de 2007, totalizando 261 horas.

2005 - 2005 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Monitor, Carga horária: 5, Regime: Parcial Monitor da disciplina de Física Geral pelo curso de Química da UEMS. No período de setembro a dezembro de 2005, totalizando 80 horas.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

- GONÇALVES, H. M.;** AKITA, A. H.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Estudo do comportamento eletroquímico das regiões (MB, ZTA e ZM) soldadas por FSW da liga AA2024/AA7475 utilizando microcélula eletroquímica (INTERCORR2016_026) In: 6th International Corrosion Meeting - 6th INTERCORR, 2016, Búzios-RJ. Proceedings of the International Corrosion Meeting - 6th INTERCORR. 2016.
1. Eletroquímica (INTERCORR2016_026) In: 6th International Corrosion Meeting - 6th INTERCORR, 2016, Búzios-RJ. Proceedings of the International Corrosion Meeting - 6th INTERCORR. 2016.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

- GONÇALVES, H. M.;** FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Voltametria cíclica da liga AA7475 em NaCl 10 mM utilizando minicélula eletroquímica (EQ-EA 11) In: Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE, 2017, São Bernardo do Campo - SP. Anais do Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE. , 2017.
1. Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE, 2017, São Bernardo do Campo - SP. Anais do Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE. , 2017.

- GONÇALVES, H. M.;** FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Voltametria cíclica das ligas de alumínio dentro e fora da região de solda por fricção (TSCP.P-016) In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXI SIBEE, 2017, Natal-RN. Anais do XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXI SIBEE. 2017.
2. Eletroanalítica - XXI SIBEE, 2017, Natal-RN. Anais do XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXI SIBEE. 2017.

- GONÇALVES, H. M.;** AKITA, A. H.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Localized Electrochemical Study Using a Microcell System in AA6063-T5 / SAE 1020 Welded Region (COR016) In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XX SIBEE, 2015, Uberlândia-MG. Anais do XX SIBEE - XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2015.
3. Eletroquímica e Eletroanalítica - XX SIBEE, 2015, Uberlândia-MG. Anais do XX SIBEE - XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2015.

- ANDRADE, G. R.; LARANJEIRA, G. B.; FAVARIN, L. R. V.; **GONÇALVES, H. M.;** CASAGRANDE, G. A.; PIZZUTI, L.; SUEGAMA, P. H.; INGLEZ, S. D. Síntese e caracterização de dois novos complexos de cobre (ii) com o ligante pirazólico 5-hidroxi-3-metil carbamoilpirazol. In: 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro-RJ. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química. , 2013.
4. pirazólico 5-hidroxi-3-metil carbamoilpirazol. In: 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro-RJ. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química. , 2013.

- GONÇALVES, H. M.;** RAMIRES, I. Study of the electrochemical behavior of the alloy Ti-4Si in NaCl 3,5 % and ethylene glycol 40 % in NaCl 3,5% In: School Advanced Science on Electrochemistry, 2013, São Paulo-SP. Anais da School Advanced Science on Electrochemistry. 2013.
5. School Advanced Science on Electrochemistry, 2013, São Paulo-SP. Anais da School Advanced Science on Electrochemistry. 2013.

- UTIYAMA, A. S.; RAMIRES, I.; NUNES, G. P.; SILVA, J. L.; ARAUJO, J. S.; **GONÇALVES, H. M.** Electrochemical Behavior of Ti-8Si Alloy in NaCl (PS-j36) In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis - SC. Anais do XI Brazilian MRS Meeting. 2012.
6. j36) In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis - SC. Anais do XI Brazilian MRS Meeting. 2012.

- Gleice Tavares Ruel; Rafaela Bonifácio Dantas; **GONÇALVES, H. M.** SAKAI, R. T.; RAMIRES, I. Corrosion Study of Titanium-Silicon (Ti-4Si) Alloy (SP3-7. D127). In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. Anais do X Brazilian MRS Meeting. 2011.

- Rafaela Bonifácio Dantas; Gleice Tavares Ruel; **GONÇALVES, H. M.**; RAMIRES, I. Estudo Eletroquímico de uma Liga Ti-Si em meio Etilenoglicol/NaCl In: XVIII SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves-RS. Anais do XVIII SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2011.

Apresentação de trabalho e palestra

- GONÇALVES, H. M.**; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Voltametria cíclica da liga AA7475 em NaCl 10 mM utilizando minicélula eletroquímica (EQ-EA 11). In: Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE, 2017, São Bernardo do Campo/SP. Anais da SBEE, São Bernardo do Campo/SP, 2017.

- GONÇALVES, H. M.**; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Voltametria cíclica das ligas de alumínio dentro e fora da região de solda por fricção (TSCP.P-016). In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXI SIBEE, 2017, Natal/RN. Anais do XXI SIBEE, Natal/RN, 2017.

- ONÇALVES, H. M.**; BENEDETTI, A. V.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S. Estudo do comportamento eletroquímico das regiões (MB, ZTA e ZM) soldadas FSW da liga AA2024/AA7475 utilizando microcélula eletroquímica (FERCORR2016_026), 2016.

- GONÇALVES, H. M.**; BENEDETTI, A. V.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S. Localized Electrochemical Study Using a Microcell System in AA6063-T5 / SAE 1020 Welded Region (COR016). In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XX SIBEE, 2015, Uberlândia/MG. Anais do XX SIBEE. Uberlândia/MG, 2015.

- GONÇALVES, H. M.**; RAMIRES, I. Study of the electrochemical behavior of the alloy Ti-4Si in NaCl 3,5 % and ethylene glycol 40 % in NaCl 3,5%. In: School Advanced Science on Electrochemistry. São Paulo-SP, 2013.

- UTIYAMA, A. S.; RAMIRES, I.; NUNES, G. P.; SILVA, J. L.; ARAUJO, J. S.; **GONÇALVES, H. M.** Electrochemical Behavior of Ti-8Si Alloy in NaCl (PS-j36). In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis/SC. Anais do XI Brazilian MRS Meeting. Florianópolis, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

PARTICIPAÇÃO EM BANCA - TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

1. **GONÇALVES, H. M.**; RAMIRES, I.; SILVA, F. S. Participação em banca de Andréia S Utiyama. Participação em banca de Andréia S. Utiyama. Corrosão da liga metálica de Ti-8-Si em meio de NaCl e Etilenoglicol 30% em meio de NaCl. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. SBEE - Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017. (Congresso). Voltametria cíclica da liga AA7475 em NaCl 10mM utilizando minicélula eletroquímica.
2. XXI SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017. (Simpósio) Voltametria cíclica das ligas de alumínio dentro e fora da região de solda por fricção.
3. INTERCORR 2016 - 6th International Corrosion Meeting, 2016. (Encontro). Estudo do comportamento eletroquímico das regiões (MB, ZTA e ZM) soldadas por FSW da liga AA2024/AA7475 utilizando microcélula eletroquímica.
4. XX SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015. (Simpósio) Estudo da corrosão localizada utilizando microcélula eletroquímica em juntas soldadas da liga 6063-T5 por FSW.
5. School Advanced Science on Electrochemistry School Advanced Science on Electrochemistry, 2013. (Congresso) Study of the electrochemical behavior of the alloy Ti-4Si in NaCl 3,5 % and ethylene glycol 40 % in NaCl 3,5%.
6. XI Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012. Electrochemical Behavior of Ti-8Si Alloy in NaCl.
7. X Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materias, 2011. Corrosion study of Titanium-Silicon (Ti-4Si) alloy.
8. XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre Ensino de Química e III Semana de Química, 2007.
9. III Encontro Bienal de Física da UEMS, 2006.
10. I Semana Acadêmica de Química de Dourados, 2005.
11. II Semana Acadêmica de Química - II Encontro Científico do Curso de Química, 2005.
12. VI Semana do Meio Ambiente e IX Eco-Dourados, 2005.

Dedico...

A minha família, especialmente a minha mãe
Cleuza Marques da Silva

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço primeiramente a Deus por me abençoar e me dar forças nos momentos mais difíceis;
- ❖ Agradeço a minha família, minha mãe Cleuza meu pai Vicente e minha irmã Emília, por me ajudar e dar forças durante toda vida acadêmica, amo muito vocês! A minha namorada Yani por seu carinho, paciência, ajuda e apoio ao dividir comigo os momentos de dificuldade e felicidade;
- ❖ Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pela orientação, ensinamentos, pelas experiências a mim repassadas durante o decorrer do doutorado e pela oportunidade de trabalhar nesse projeto inédito no Brasil. E ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pelos ensinamentos, e que sempre co-orientou e se disponibilizou em ajudar;
- ❖ Aos amigos de Dourados, ao Diego pela parceria e amizade de longa data;
- ❖ Aos amigos do grupo GEMAT, Fernando, Riberto e Jéssica por toda a ajuda parceria, amizade e as aventuras dos congressos. Os dias de trabalho no laboratório sempre foram mais felizes com a presença de vocês !;
- ❖ A todos colegas de laboratório Adriano, Elton, Marco, Alan, Fabiana e Fabíola que se sempre ajudaram quando solicitados;
- ❖ Ao Instituto de Química da UNESP e seus funcionários, Maicon, Sebastião, Diego, Marina e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dessa tese;
- ❖ À agência de fomento CNPq (Proc.166169/2014-5), pelo auxílio financeiro. A FAPESP pelo apoio ao projeto desenvolvido (Proc.2013/13235-6) e a EMBRAER pelo fornecimento das ligas estudadas.

Muito Obrigado!

RESUMO

O comportamento eletroquímico localizado das ligas similares e dissimilares foi estudado utilizando-se áreas em escala milimétrica e micrométrica. Para delimitar as diferentes regiões da solda foi utilizada uma minicélula com diâmetro interno de 1,7 mm ou uma microcélula com capilar de vidro com vedação de silicone e diâmetro de 100 μm . Com essas células que permitem analisar uma pequena área, foi possível localizar e estudar as diferentes regiões da solda afetadas pelo calor e do metal base da liga. A morfologia da superfície das amostras soldadas foi caracterizada por microscopia óptica (OM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) acoplada a um sistema de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS). As medidas de microdureza mostraram que na Zona de Mistura (ZM) o valor da microdureza foi menor, enquanto que no Metal Base da AA7475-T651 (MB7475) o valor foi maior comparado às demais regiões. Com a minicélula em NaCl 10 mM, foram realizadas as medidas de potencial em circuito aberto (E_{ca}), Voltametria Cíclica (CV) para estudo do PDM (*Point Defect Model*), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), e polarização potenciodinâmica. Na microcélula em NaCl 1 mM + 0,1 M Na₂SO₄ foram obtidas as medidas de E_{ca} , EIS e polarização potenciodinâmica, enquanto que os experimentos de análise de Ruído Eletroquímico (ENA) foram feitos em uma célula com dois eletrodos de trabalho similares ou dissimilares (diâmetro de 1,7 mm exposto a solução) medidos com dois eletrodos de referência. Com a minicélula e a microcélula foi possível analisar as diferentes regiões de solda além dos metais bases, devido à pequena área exposta à solução. Com isso, foi possível determinar a resistência à corrosão nas diferentes regiões da solda na seguinte ordem: MB2024 (Metal Base da AA2024-T3) > ZTA2024 (Zona Termicamente Afetada da AA2024-T3) > ZM > MB7475 > ZTA7475 (Zona Termicamente Afetada da AA7475-T651).

Palavras-chave: AA2024-T3, AA7475-T651, FSW, microcélula, minicélula.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of the similar and dissimilar alloys was studied using millimeter and micrometric scale areas. To delineate the different regions of the weld were determined using a minicell with an internal diameter of 1.7 mm or microcell glass capillary diameter 100 μm and sealing with silicone. With these cells utilizing a small area, it was possible to locate and study how different regions of the weld affected by heat and base metal alloy. The surface morphology of the welded samples was characterized by optical microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to an X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) system. The microhardness measurements showed that in the Mixing Zone (ZM) the value was lower, while in the Metal Base of AA7475-T651 (MB7475) the value was higher compared to the other regions. With the minicell in 10 mM NaCl, the measurements of open circuit potential (E_{oc}), Cyclic Voltammetry (CV) for the study of Point Defect Model (PDM), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and potentiodynamic polarization were performed. In the microcell in 10 mM NaCl + 0.1 M Na₂SO₄, the measurements of E_{oc} , EIS and potentiodynamic polarization were obtained, whereas the Electrochemical Noise (ENA) experiments were done in a cell with two similar or dissimilar working electrodes (diameter of 1.7 mm exposed to solution) and measured with two reference electrodes. With the minicell and the microcell was possible to analyze the different regions of solder besides the bases metals, due to the small area exposed to the solution. Thus, it was possible to determine the corrosion resistance in the different regions of the weld in the following order: MB2024 (AA2024-T3 Base Metal) > ZTA2024 (Thermally Affected Zone of AA2024-T3) > ZM > MB7475 > ZTA7475 (Thermally Affected Zone of AA7475-T651).

Keywords: AA2024-T3, AA7475-T651, FSW, microcell, minicell.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CPE_{ox} = Elemento de Fase Constante da camada de óxido
- CPE_{dl} = Elemento de Fase Constante da dupla camada
- CPE_{cor} = Elemento de Fase Constante de corrosão da matriz
- d_{int} = diâmetro interno
- donor ou N_D = Número de portadores
- E_b = Potencial de ruptura do filme passivo ou *breakdown potential*
- E_{ca} = Potencial em Circuito Aberto
- E_{corr} = Potencial de corrosão
- E_{pit} = Potencial de *pitting*
- EDS = Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
- EIS = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- f = frequência
- FSW = *Friction Stir Welding* - Soldagem por Fricção e Mistura
- k_B = constante de Boltzmann
- MB2024 = Metal Base da liga AA2024-T3
- MB7475 = Metal Base da liga AA7475-T651
- MO = Microscopia óptica (Optical Microscopy)
- PDM = *Point Defect Model* - Modelo do defeito pontual
- R = Resistor
- rms = Root mean square
- R_p = Resistência de polarização
- R_{ox} = Resistência da camada de óxido
- SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning electron microscopy)
- Z_{imag} = Componente Imaginário da Impedância
- Z_{real} = Componente Real da Impedância
- ZTA2024 = Zona Termicamente Afetada da liga AA2024-T3
- ZTA7475 = Zona Termicamente Afetada da liga AA7475-T651
- ZM = Zona de Mistura
- χ² = Qui-quadrado

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	18
1.1 Ligas de alumínio	22
1.1.1 Classificação	23
1.1.2 Tratamentos térmicos ou têmperas	24
1.1.3 Microestrutura	25
1.1.3.1 Série 2xxx	25
1.1.3.2 Série 7xxx	26
1.1.4 Corrosão localizada.....	26
1.1.4.1 Medidas eletroquímicas locais	29
1.1.4.2 Microcélula eletroquímica.....	31
1.2 Modelo do defeito pontual (PDM) para filmes passivos	34
1.3 Electrochemical Noise Analysis - ENA	36
1.4 Microdureza	38
2.0 PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 Ligas de alumínio	40
2.2 Células eletroquímicas	40
2.2.1 Minicélula eletroquímica	40
2.2.2 Célula para medida de ruído eletroquímico (ENA)	41
2.2.3 Microcélula eletroquímica.....	42
2.3 Soluções	43
2.3.1 Reagente de Keller.....	43
2.3.2 Soluções para células eletroquímicas	43
2.4 Caracterização microestrutural	44
2.4.1 Preparação das amostras para obtenção das micrografias e microdureza	44
2.4.2 Microscopia ótica.....	44
2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (FEG/SEM)	44
2.4.4 Medidas de microdureza	44
2.5 Caracterização eletroquímica	44
2.5.1 Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica	44

2.5.2 Voltametria cíclica	45
2.5.3 Medidas de ruído eletroquímico (ENA)	45
2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	46
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1 Caracterização microestrutural	47
3.1.1 Microdureza.....	47
3.1.2 Microscopia ótica.....	48
3.1.2.1 <i>Análise da corrosão por microscopia ótica por imersão em NaCl 10 mM</i>	49
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	52
3.1.3.1 <i>SEM e mapas de EDS</i>	53
3.2 Caracterização eletroquímica	59
3.2.1 Minicélula	59
3.2.1.1 <i>Potencial de circuito aberto</i>	59
3.2.1.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS</i>	60
3.2.1.2 <i>Polarização Potenciodinâmica</i>	64
3.2.1.3 <i>Voltametria cíclica – estudo do PDM (Point Defect Model)</i>	65
3.2.1.4 <i>Análise das curvas de Mott-Schottky</i>	72
3.2.2 Célula para estudo de ruído eletroquímico (ENA)	75
3.2.3 Microcélula eletroquímica.....	81
3.2.3.1 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS</i>	82
3.2.3.2 <i>Polarização Potenciodinâmica</i>	85
4. CONCLUSÕES	88
5. REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE	97

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa principalmente nas indústrias aeronáutica, automotiva, naval e ferroviária tem tido uma atenção especial à redução de peso, com consequente diminuição do consumo de combustível e redução de emissão de gases de efeito estufa. Pode-se conseguir tal propósito de modos principais: diminuindo a densidade dos materiais, e/o utilizando novos procedimentos de adesão para substituir rebites em chapas de sobreposição. No caso da indústria aeronáutica, em cada asa do Airbus A380 contém 750.000 rebites, e o Boeing 747-8 tem 1.000.000 em sua estrutura. Portanto, especialistas do setor estimam que a redução do peso total das aeronaves através dessas duas maneiras principais pode chegar a 15% (ABREU *et al.* 2017).

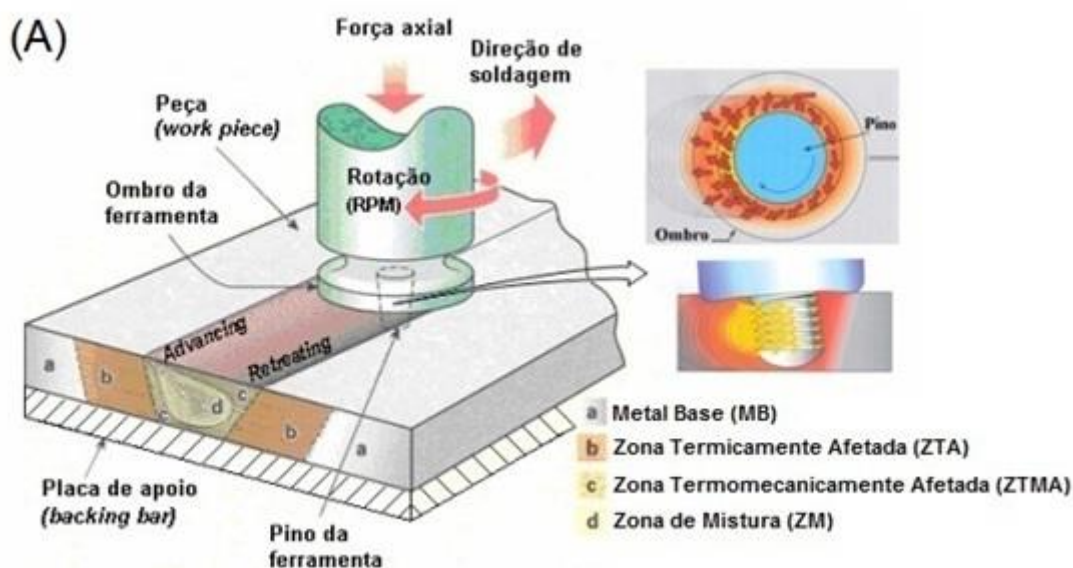
A soldagem por fricção e mistura (FSW) tem se mostrado uma alta eficiência na soldagem de ligas de alumínio das séries 2xxx e 7xxx, que devido à sua elevada resistência mecânica são empregadas em estruturas de ligas de alumínio na indústria aeronáutica e automotiva. Nas ligas de alumínio não é possível soldar as peças por fusão convencional como plasma, Tungsten Inert Gas (TIG), Metal Inert Gas e Metal Active Gas (MIG/MAG) por apresentarem defeitos na fusão, como porosidades, trincas de solidificação e fusão no contorno do grão (ROOY, E.L. ASM Handbook, 1990).

No caso de junção de partes metálicas da fuselagem por rebiteagem, também aparecem outros problemas, como a redução das propriedades mecânicas devido aos furos para os rebites, aumento do peso estrutural e o surgimento de trincas por fadiga.

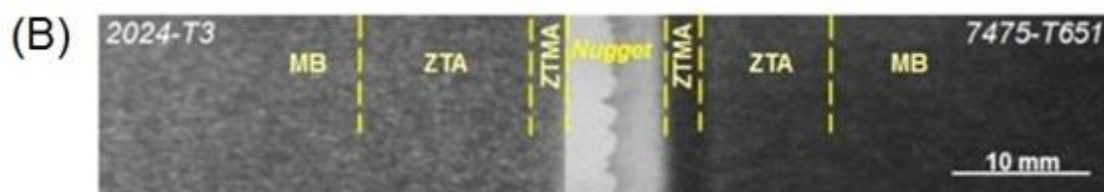
A soldagem por FSW (Figura 1A) não envolve fusão, cuja temperatura chega até 80% deste ponto, além de não incluir outro metal na estrutura, e com isso, obtém-se soldas mais resistentes e praticamente livres de defeitos. Na região de solda, a junção no estado sólido entre as partes ocorre devido à energia térmica gerada pela fricção e deformação plástica pelos movimentos translacional (avanço e retrocesso) ao longo da linha de união e rotação da ferramenta, composta pelo pino, semelhante à espessura da chapa que penetra entre as chapas e um ombro, cujo diâmetro é maior que o diâmetro do pino, e age como

uma barreira ao fluxo vertical do metal durante a solda, além da sua base mais larga, alinhar verticalmente a ferramenta (CONOLLY *et al.*, 2013).

Figura 1. Esquema da soldagem por FSW, com as regiões de solda (MB, ZTA, ZTMA e ZM), na parte transversal (A) e superficial (B).



Fonte: CRUZ & NETO, 2009.



Fonte: ABREU, 2016.

O processo FSW gera três diferentes zonas micro estruturais (Figura 1B) (DONATUS *et al.*, 2015).

a) MB - Metal Base - Esta região está distante da linha de soldagem e, portanto, não é afetada pela soldagem por FSW e mantém sua microestrutura que é a mesma da liga metálica antes de sofrer o processo de soldagem.

b) ZTA - Zona Termicamente Afetada - É a região do MB afetada pelo calor, mas não passa por deformação plástica.

c) ZTMA - Zona Termomecanicamente Afetada - Situa-se entre a ZM e a ZTA, cuja microestrutura é resultante da deformação plástica e aquecimento, mas sem a recristalização.

d) ZM - Zona de Mistura - Nesta zona ocorre grande deformação plástica e com a elevada temperatura resulta numa recristalização.

A soldagem por FSW apresenta inúmeras vantagens, as principais são:

- ✓ Baixa distorção das peças;
- ✓ Não há porosidade;
- ✓ Eficiência energética;
- ✓ O processo é susceptível a automação;
- ✓ Não requer consumível, metal de adição ou gás de proteção;
- ✓ Não requer tratamento prévio das juntas a serem soldadas;
- ✓ Defeitos relacionados a fusão do material são eliminadas;
- ✓ A composição química das ligas de alumínio é preservada;
- ✓ Baixo custo de equipamentos, as soldas podem ser feitas em uma fresadora (CARLETTI, 2003).

Mas também apresenta algumas desvantagens e limitações, como:

- ✓ Baixa velocidade de soldagem comparada com os processos convencionais por fusão;
- ✓ As peças devem ser rigidamente presas;
- ✓ A utilização de equipamento portátil é limitada devido ao sistema de fixação das peças;
- ✓ Presença de um furo no final do cordão de solda após término do processo de soldagem (CARLETTI, 2003).

Como uma excelente alternativa de junção de ligas de Al, em relação as aplicações podemos visualizá-las na tabela 1.

Tabela 1. Aplicações da solda FSW

Indústria	Aplicações
Aeroespacial	Estruturas, tanques de combustível, foguetes
Produção de Alumínio	Tubos soldados e peças de grandes dimensões
Automotiva	Chassis, rodas, chapas sobrepostas, tanques de combustível e estruturas
Construção	Pontes e plataformas de petróleo
Ferroviária	Vagões e chassis
Refrigeração	Tubos criogênicos e trocadores de calor
Construção Naval	Estruturas internas e casco
Vasos de Pressão	Recipientes para gases líquidos

Fonte: CARLETTI, 2003.

As desejáveis propriedades mecânicas de muitas ligas comerciais de alumínio são desenvolvidas como resultado de microestruturas heterogêneas, devido à adição de elementos de liga e tratamentos térmicos. Em especial no caso das ligas de Al de alta resistência para aplicações aeroespaciais. Tratando-se da corrosão localizada, a característica dominante nas microestruturas das ligas é a distribuição das partículas dos produtos intermetálicos. Geralmente essas partículas exibem características eletroquímicas que diferem do comportamento da matriz, tornando a liga suscetível a formas localizadas de corrosão. Ao longo dos anos, vários estudos foram realizados para avaliar o efeito de partículas intermetálicas específicas e adições de ligas individuais sobre a corrosão em ligas de Al, que se inicia a partir de corrosão por *pitting* (BIRBILIS & BUCHHEIT, 2005).

Apesar de existirem inúmeros trabalhos que versam sobre corrosão de ligas soldadas por FSW, ainda existem poucos que estudaram separadamente as regiões de solda utilizando áreas milimétricas e micrométricas combinadas com várias técnicas eletroquímicas e também de caracterização microestrutural. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento eletroquímico localizado

nas diferentes regiões da liga AA2024-T3/AA7475-T651 soldada por FSW cedida pela EMBRAER, utilizando mini e microcélula eletroquímica. Para isto foram realizados:

- a) Estudo do comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3/AA7475-T651 nas regiões de solda, por: Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Polarização Potenciodinâmica, Modelo do Defeito Pontual (PDM), Mott-Schottky e Análise do Ruído Eletroquímico (ENA).
- b) Análise da microestrutura através de medidas de micro dureza, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (SEM) com mapas de EDS na região compreendida pela solda e a liga base de alumínio. E também microscopias (SEM) buscando entender os processos de corrosão em solução contendo cloreto.

1.1 Ligas de alumínio

Durante o envelhecimento artificial das ligas de alumínio são precipitados elementos endurecedores constituídos de compostos intermetálicos: Al_2Cu na 2017A, Al_2CuMg na AA2024, Mg_2Si na 6000, $MgZn_2$ na liga 7000 sem cobre e $Mg(ZnAlCu_2)$ na liga 7000 com cobre.

As propriedades eletroquímicas e resistência à corrosão são muito afetadas pelos elementos de liga que formam as soluções sólidas, fases adicionais ou ambas. Nestas ligas, a solubilidade no sólido varia muito com a temperatura e as suas propriedades também podem variar bastante com o tratamento térmico. O comportamento eletroquímico varia muito com adição de cobre e/ou zinco na solução sólida. Na solução de NaCl (53g/litro) + H_2O_2 (3g/litro), a adição de cobre na solução sólida tende a variar o potencial desta liga na direção catódica, enquanto a adição de zinco, varia na direção anódica (VARGEL, 2004).

Neste trabalho foram estudadas as ligas de alumínio AA2024 e AA7475 soldadas por FSW, cuja composição química encontra-se na Tabela 2. As ligas de alumínio da série 2xxx têm como principais elementos de liga cobre e magnésio,

que conferem elevada resistência mecânica, reduzida taxa de propagação de trinca, elevada condutividade térmica e facilidade de usinagem.

Tabela 2. Composição química nominal da liga AA2024 e AA7475 (% em massa dos elementos)

Elementos Ligas	Cu	Mg	Zn	Mn	Si	Fe	Cr	Ti
AA2024	3,8-4,9	1,2-1,8	0,25	0,3-0,9	0,50	0,10	0,10	0,15
AA7475	1,2-1,9	1,9-2,6	5,2-6,2	0,06	0,10	0,12	0,18-0,25	0,06

Fonte: ASTM metals handbook, 1990.

1.1.1 Classificação

A Tabela 3 mostra a classificação da Aluminium Association (AA), cuja identificação do alumínio comercialmente puro corresponde à série 1XXX. As ligas de Al foram divididas em série de acordo com a composição dos elementos e para designa-las, foi estabelecido pela IADS (International Alloy Designation System) e a Aluminium Association (AA), um sistema numérico de quatro dígitos (European Standards, 1998).

Tabela 3. Séries das ligas de alumínio

Elemento de liga	Série da liga forjada
Al puro	1xxx
Cu	2xxx
Mn	3xxx
Si	4xxx
Mg	5xxx
Mg e Si	6xxx
Zn e Cu	7xxx
Li	8xxx

Fonte: European Standards, 1998.

O primeiro dos quatro dígitos indica o grupo dos elementos majoritários como o cobre, silício, magnésio, zinco e manganês que determinam a série e as

características da liga. O segundo dígito relaciona as modificações feitas na liga em relação à liga original, cujo dígito é igual a zero e as que sofreram modificações são numeradas de 1 a 9. Os dois últimos dígitos na série 1xxx estão relacionados com a pureza da liga, por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45%, enquanto a liga 1200 tem uma pureza 99%. Para as outras ligas estes dígitos servem para identificar as diferentes ligas de alumínio na série em relação ao seu uso e aplicação.

1.1.2 Tratamentos térmicos ou têmperas

Na Tabela 4 estão descritos os diferentes tratamentos térmicos aplicados nas ligas de alumínio.

Tabela 4. Tratamento térmico para ligas de alumínio

Têmpera	Definição
F	Conforme fabricado por fusão
O	Recozido acima de 350 °C
H1	Apenas endurecido por encruamento
H2	Endurecido por encruamento e parcialmente recozido
H3	Endurecido por encruamento e estabilizado (propriedades mecânicas estabilizadas por tratamento térmico de baixa temperatura)
T1	Resfriamento controlado após conformação em temperatura elevada e envelhecimento natural
T2	Resfriamento controlado após conformação em temperatura elevada, trabalhando a frio e envelhecimento natural
T3	Tratamento térmico para solubilização, trabalhando a frio e envelhecimento natural
T4	Tratamento térmico para solubilização e envelhecimento natural.
T5	Resfriamento controlado após conformação em temperatura elevada e envelhecimento artificial
T6	Tratamento térmico para solubilização, têmpera e envelhecimento artificial
T7	Tratamento térmico para solubilização e estabilização.
T8	Tratamento térmico para solubilização, trabalhando a frio e envelhecimento artificial
T9	Tratamento térmico para solubilização, envelhecimento artificial e trabalhando a frio.
T10	Resfriamento controlado após conformação em temperatura elevada trabalhando a frio e envelhecimento artificial.

Fonte: Rooy, E.L. ASM Handbook, 1990.

A liga AA2024-T3 é submetida a um tratamento térmico para solubilização em torno de 500 °C e temperado até a temperatura ambiente, trabalhado a frio e envelhecida naturalmente a 190 °C para formação de fases com precipitados de Al₂Cu (fase θ). Na segunda etapa do tratamento térmico, são precipitados a fase S (Al₂CuMg), formados durante a solidificação e permanecem durante os tratamentos térmicos posteriores. Na liga AA2024-T3 também podem ser encontrados compostos intermetálicos de Al-Fe-Mn-Cu com composição bastante complexa, contendo ou não Si. (BUCHHEIT *et al.*, 1997).

1.1.3 Microestrutura

1.1.3.1 Série 2xxx

Os intermetálicos da fase S apresentam valores de E_{corr} menos nobres que a da matriz, entretanto, seu elevado potencial de ruptura do filme indica comportamento catódico em relação à matriz. As características de dissolução da fase S (Al₂CuMg) são complexas e ocorre por processo de *dealloying* do Mg e levando a um enriquecimento localizado do Cu (BIRBILLIS *et al.*, 2005).

Na liga AA2024 em solução de NaCl 1M, a análise por EDS na fase de partículas S, após polarização potenciodinâmica até -0,69 V (ECS), isto é, 30 mV acima do potencial de ruptura do filme (E_b , breakdown potential) (GUILLAUMIN, V.G. 1999), foi observado dissolução preferencial da fase de Al₂CuMg, causando diminuição de Mg e enriquecimento de Cu nesta fase. Entretanto, antes do E_b , não houve ataque nas partículas da fase S. Nas partículas contendo Cu-Mn-Fe, a sua matriz e os contornos de grão permaneceram inalteradas.

As partículas de Al₂CuMg observadas no TEM são rodeadas por dispersóides de Al₂₀Mn₃Cu₂, além de zona livre de dispersóides que estão distribuídos homogeneamente no resto da matriz. Essas partículas podem formar um par galvânico em solução. Quando ocorre dissolução dos dispersóides, que contém Cu, ao redor da fase S, nos precipitados diminuem o teor de Cu para 15% (m/m), enquanto na fase S ocorre enriquecimento de Cu para 38%. A presença de Mg nas partículas da fase S acelera a reação catódica de redução da água

gerando hidróxidos, aumentando o pH da solução ao redor das partículas (ABREU *et al.*, 2017).

1.1.3.2 Série 7xxx

Nas ligas da série 7XXX, a sua microestrutura é complexa e incorpora uma combinação de fases em equilíbrio e não equilíbrio, sendo que o Zn é o principal elemento de liga, seguido de Mg e Cu, mas também contém quantidades apreciáveis, específicas de Fe, Si, Cr, Ti e Mn. Em relação à corrosão localizada, os intermetálicos de maior interesse e que também frequentemente aparecem em grande proporção pelo tamanho nas ligas AA7XXX, são os seguintes intermetálicos: Mg_2Si , $MgZn_2$ (fase η), Al_7Cu_2Fe , Al_2CuMg , Al_2Cu e Al_3Fe . Também se encontram nestas ligas, dispersóides como elementos de ligas, que são pequenas partículas insolúveis no alumínio, com tamanho entre 0,05 a 0,5 μm , constituídos de Cr, Ti Zr e Mn, resultando nas partículas de Al_3Ti , Al_6Mn , $Al_{20}Cu_2Mn_3$, and Al_3Zr . (BIRBILLIS *et al.*, 2005). O intermetálico de Al-Zn não modifica as propriedades mecânicas dessa liga, mas com adição de outros elementos, como o Mg e Cu, favorece a difusão de precipitados endurecedores, melhorando suas propriedades mecânicas.

A microestrutura da liga AA7075 exhibe intermetálicos como Al_7Cu_2Fe e $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$, além de partículas de composição $MgZn_2$ e Mg_2Si que precipitam na matriz da liga durante o envelhecimento e melhora a resistência mecânica desta liga. Nas ligas de alumínio da série 7xxx, como a AA7075, os intermetálicos $MgZn_2$ e Mg_2Si podem se dissolver anodicamente, devido à incapacidade desses dois intermetálicos de se passivar e pode causar corrosão localizada, como *pitting*, corrosão intergranular e corrosão por esfoliação, que dependem do tratamento térmico da liga. A adição de partículas endurecedoras precipita na região do contorno de grão, devido à corrosão intergranular nesta liga (ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016).

Birbillis *et al.* (BIRBILLIS *et al.*, 2005) sintetizaram as principais partículas intermetálicas presentes nas ligas de alumínio, a partir dos respectivos metais puros, baseado nos diagramas de fases em equilíbrio de formação dos intermetálicos.

1.1.4 Corrosão localizada

A corrosão localizada depende da distribuição das partículas intermetálicas na microestrutura da liga, que exibe características diversas da matriz. A formação do *pitting* começa com a ruptura do filme passivo da superfície do metal, que no caso de metais puros depende apenas da sua estabilidade. Entretanto, nas ligas de alumínio, o *pitting* também é influenciado pelas partículas intermetálicas, que podem ser anódicas ou catódicas em relação à matriz da liga. Além disso, pode ocorrer dissolução seletiva de um constituinte da partícula eletroquimicamente ativa. No caso de uma partícula ativa contendo Cu, pode ocorrer reação não faradaica do componente Cu na liga (BIRBILLIS, 2005).

A liga AA7475 é equivalente à AA7075, já que possuem quantidades similares de Zn, Mg e Cu, formando soluções sólidas similares, mas com baixíssima presença de Si, Zr, Ti e Mn, para evitar a formação de inclusões, dispersóides e partículas submicrométricas. Além disso, não contém partículas que podem agir como nucleadores ou refinamento de grãos, reduzindo a formação de partículas grandes na fase da matriz (BIRBILLIS *et al.*, 2005).

Birbilis *et al* utilizaram microcélulas com capilares da ordem de 20 a 60 μm de diâmetro para delimitar uma área específica para cada micropartícula do intermetálico e determinou o potencial e densidade de corrente dos vários intermetálicos presentes nas ligas de alumínio. (Tabela 5). O aumento da concentração de cloreto desloca os valores de E_{corr} e E_{pit} para valores menos nobre, conforme ao observado com Al puro (BIRBILLIS *et al.*, 2005).

Tabela 5. Potenciais de corrosão (ECS) de partículas intermetálicas em diferentes concentrações de NaCl, pH 6

Potencial de corrosão / E vs ECS				
Estequiometria	Fase	0,01 M	0,1 M	0,6 M
Al ₃ Fe	β	-493	-593	-566
Al ₂ Cu	Θ	-592	-665	-695
Al ₃ Zr	β	-752	-776	-801
Al ₆ Mn	-	-839	-779	-913
Al ₃ Ti	β	-620	-603	-799
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-1009	-1004	-1063
Mg ₂ Al ₃	β	-1124	-1013	-1162
MgZn ₂	M, η	-1001	-1029	-1095
Mg ₂ Si	β	-1355	-1538	-1536
Al ₇ Cu ₂ Fe	-	-549	-551	-654
Mg (AlCu)	-	-898	-943	-936
Al ₂ CuMg	S	-956	-883	-1061
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-550	-565	-617
Al ₁₂ Mn ₃ Si	-	-890	-810	-858
Al (99.9999)	-	-679	-823	-849
Cu (99.9)	-	-177	-232	-220
Si (99.9995)	α	-450	-441	-452
Mg (99,9)	-	-1601	-1586	-1688
Mn (99,9)	-	-1315	-1323	-1318
Cr (99,0)	-	-495	-506	-571
Zn (99.99)	-	-985	-1000	-1028
Al-2%Cu	α	-813	-672	-744
Al-4%Cu	α	-750	-602	-642
7X75 Matrix	-	-699	-799	-812
AA 7075-T651	-	-816	-965	-1180

Fonte: BIRBILLIS, *et al.*, 2005.

A corrosão do alumínio por *pitting* inicia com a adsorção do íon Cl⁻ e incorporação no filme de óxido de Al, que possui propriedades semicondutoras do tipo *n*, e se move pela interface metal óxido, causando diminuição na corrente passiva à medida que se aproxima do potencial de *pitting* (E_{Pit}), quando ocorre ruptura do filme de óxido de Al (NATISHANA & O'GRADY 2014).

Na superfície da interface óxido/solução, geralmente, é formada de espécies de oxihidróxido de alumínio (AlOOH). O ponto isoelétrico (IEP) ou pH de carga zero (pH_{PCZ}) no Al é em torno de 9. Portanto, em águas naturais, a superfície do alumínio está carregada de cargas positivas, levando a adsorção de íons com cargas negativas como o Cl⁻. A adsorção do Cl⁻ depende do pH e diminui com o aumento do pH (NATISHANA & O'GRADY 2014).

Na ZTA2024 e ZTMA2024 aparecem finos precipitados intragranulares da fase S'(S). Na ZM, esses dispersóides apresentaram-se em menor quantidade e com distribuição heterogênea, com aparecimento de precipitados intragranulares de fase S'(S) que apesar de possuir a mesma estrutura da fase S, apresenta pequenas distorções e diferentes parâmetros de rede (NATISHANA & O'GRADY 2014).

O calor gerado durante a solda por FSW modifica a microestrutura desses precipitados e os diferentes ciclos de calor em cada zona, causa diferentes comportamentos de corrosão localizada BOUSQUET, 2011 *et al* mostraram que na região da ZTA, na liga AA2024-T3 soldada por FSW ocorre *pitting* sobre compostos intermetálicos e corrosão intergranular nos precipitados da fase S (Al₂CuMg). Esses resultados sugerem que a corrosão nessa liga pode ser devido às diferenças nas microestruturas formadas pelo par galvânico entre as diferentes regiões durante a soldagem.

1.1.4.1 Medidas eletroquímicas locais

A corrosão por *pitting* é um tipo de corrosão localizada em que as regiões de alta e baixa corrosividade podem estar separadas por distâncias menores que 1 µm, fazendo com que a cinética de dissolução podem ser muito diferentes. Outras formas de corrosão localizada incluem a delaminação, corrosão por fadiga, corrosão intergranular e dissolução seletiva dos componentes da liga. Em todos estes casos, a existência de sítios mais ativos ao ataque determina o processo de corrosão (KELLY, 1997).

A corrosão localizada depende de vários fatores que estão relacionados, como a distribuição dos componentes químicos da liga, reações eletroquímicas e parâmetros dos materiais. Por exemplo, se uma pequena região da superfície se dissolve rapidamente devido à heterogeneidade do material, a composição química da solução adjacente pode variar e afetar a dissolução do material bem como as regiões adjacentes. O transporte de massa no local da corrosão irá determinar a extensão da corrosão para que a variação da composição da solução ao redor possa ser mantida. Elevadas densidades de corrente local irão

produzir significativas quedas ôhmicas na solução, que podem influenciar bastante a cinética eletroquímica (SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Uma das condições para ocorrer à corrosão localizada é a capacidade do material se passivar no meio, de modo que, nestas condições, a maior parte da superfície se dissolve a uma velocidade muito baixa devido à formação de uma camada passiva protetora. Contudo, a composição da solução em certos sítios pode variar muito, impedindo a passivação e com isso a dissolução pode ser intensa nesse local. Estas mudanças na composição da solução geralmente ocorrem em regiões restritas ao transporte de massa, com influência na: corrosão por fresta ao redor dos anéis de vedação da célula, contatos entre diferentes metais, revestimentos pouco aderentes, trincas e bolhas de gás. A dissolução do metal dentro destas regiões ocluídas leva a subseqüentes reações químicas, que podem rapidamente mudar a composição dentro de um pequeno volume (SÁNCHEZ *et al.* 2010).

Uma outra característica comum da corrosão localizada e que se torna importante na microrregião envolvida é que a maioria dos sítios de corrosão localizada depende do volume de eletrólito que pode variar entre nano litros a microlitros. A região de interesse no qual ocorre o ataque é quase sempre menor do que 1 mm e em alguns casos pode ser da ordem de alguns micrômetros. Portanto, os gradientes de composição e de potencial podem ser bastante elevados e mudar rapidamente com o tempo. Embora as concentrações no interior destes sítios variem de mM para M, os pequenos volumes envolvidos neste estudo necessitam do emprego de métodos mais sensíveis para detectar as pequenas variações de massa das espécies. Em todos os casos, o objetivo das medidas nos sítios da corrosão localizada é acessar e medir quantitativamente a distribuição da composição química e do potencial em função do tempo e da distância do centro da corrosão (GABRIELLI *et al.*, 2008).

Estudo cinético da corrosão localizada vem sendo realizadas empregando medidas de varredura de um microeletrodo sobre a superfície do eletrodo, que permitem medir a densidade de corrente na solução acima da superfície do material, reações nas regiões anódicas e catódicas podem ser detectadas e caracterizadas. Acoplar estas medidas às de determinação da química superficial são de grande utilidade (GABRIELLI *et al.*, 2008).

Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas para estudos das microrregiões, sendo que algumas já são disponíveis comercialmente, que medem espacialmente ao longo da superfície da amostra grandezas como a diferença do potencial Volta (Scanning Kelvin Probe, SKP), densidades de corrente (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET) e gradientes de concentração de espécies importantes para o processo de corrosão como os íons $H^+_{(aq)}$ ou O_2 dissolvido (GABRIELLI *et al.*, 2008).

1.1.4.2 Microcélula eletroquímica

As medidas eletroquímicas realizadas na região de solda por FSW, mostram que existem limitações em relação à área analisada, já que a extensão das diferentes zonas (ZTMA, ZTA e ZM) estão entre alguns mm a décimos de mm e, portanto, não é conveniente o emprego da célula convencional, cujo diâmetro do eletrodo de trabalho exposto a solução é da ordem de 11 mm (1 cm^2). Nesse caso, a medida na célula convencional abrangerá diferentes regiões da solda, que contém ligas de metais diferentes com seus respectivos elementos de liga, misturando zonas ativas e passivas, gerando os pares galvânicos. Portanto, no estudo do presente trabalho, das diferentes regiões das soldas foi necessário limitar a área da região exposta à solução por meio do uso de microcélula com capilares da ordem de 100 micrômetros de diâmetro ou minicélulas com anel de vedação com cerca de 1,5 mm.

A maioria dos estudos de corrosão localizada está baseado nas técnicas eletroquímicas de larga escala, mas com exposição de área no intervalo de alguns mm^2 a cm^2 . Com isto, se obtém apenas a caracterização eletroquímica geral do sistema, mas não permite o acesso localizado em áreas com dimensões micrométricas à solução, importante para entender com mais detalhes o mecanismo de corrosão (GABRIELLI *et al.*, 2008).

Os métodos de varredura com micro ou nano eletrodos de trabalho ou de referência, como SRET (varredura do eletrodo de referência), SVET (varredura do eletrodo vibrante), LEIS (espectroscopia de impedância localizada), SKP (varredura por solda Kelvin), etc, não permitem medidas de corrente de corrosão

local, porque o fluxo de corrente é resultante de toda a área superficial imersa na solução, que compreende vários cm^2 (GABRIELLI *et al.*, 2008).

A microcélula eletroquímica é muito interessante devido a sua versatilidade com as técnicas eletroquímicas sobre áreas com dimensões na ordem de dezenas ou centenas de micrômetros.

O sistema da microcélula (Figura 2) eletroquímica emprega um microcapilar de vidro com diâmetro interno variando entre dezenas a centenas de micrômetros para posicionar o eletrólito sobre a superfície da amostra (Figura a e b). Na ponta do capilar de vidro é colocado cola de silicone, que funciona como um vedante para a solução dentro do capilar. Na microcélula são colocados os eletrodos de referência (RE) e contra eletrodo de platina (CE). Esta microcélula é montada no revólver de um microscópio ótico que possibilita um preciso posicionamento do capilar de vidro sobre o eletrodo de trabalho (WE) (ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016).

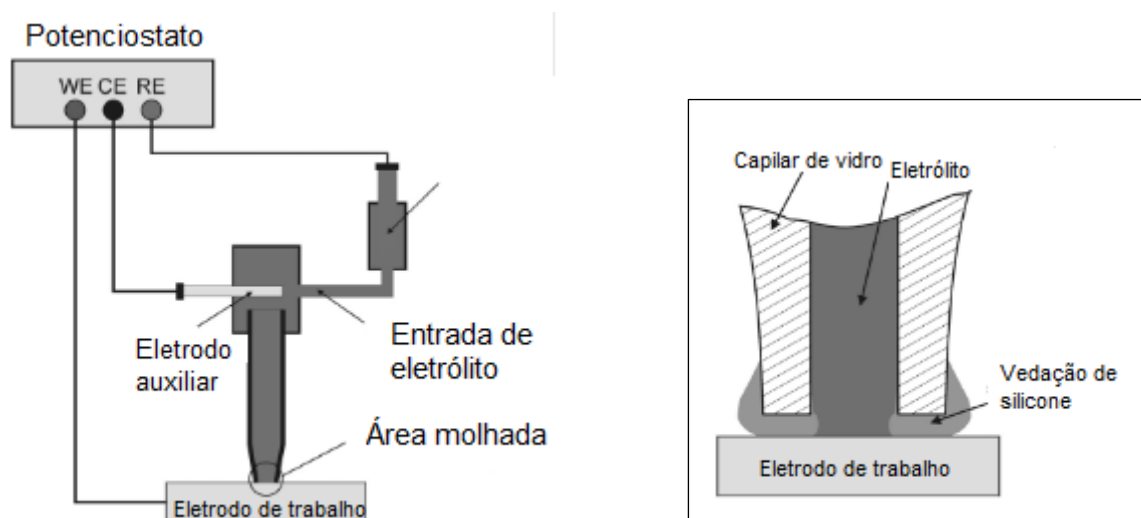


Figura 2. Esquema da montagem da microcélula.

Adaptado da Fonte: ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016.

A microcélula eletroquímica foi desenvolvida por Schultz, Suter *et al* (BOHNI, 1995) para realizar medidas eletroquímicas convencionais como curvas de polarização, voltametria cíclica e impedância eletroquímica, etc, sobre áreas com dimensões micrométricas. Com a microcélula é possível realizar medidas sobre superfícies heterogêneas de diferentes metais e suas ligas para obter

informações sobre a resistência contra a corrosão de uma única fase com dimensões a partir de 10 μm , cuja informação não é possível obter com experimentos de macro polarização, como em inclusões de MnS no aço inoxidável ou diferentes fases como a ferrita e austenita no aço inoxidável duplex (ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016).

Outra grande aplicação das microcélulas é no estudo do estudo de *pitting* causados por intermetálicos a base de AlCuMg e AlCuFeMn nas ligas de alumínio AA2024-T3, empregando capilar de vidro de 100 μm em solução de NaCl 10 mM (ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016).

As vantagens da microcélula eletroquímica sobre os métodos eletroquímicos de larga escala são:

- A resolução espacial desta técnica é elevada, da ordem de algumas dezenas de micrômetros em várias aplicações com possibilidade de chegar às regiões submicrométricas.

- Apenas a área molhada pelo eletrólito é investigada. Isto tem muita importância nas medidas sobre pequenas áreas da amostra que não são influenciada por outras regiões ou sobre pequenas amostras cuja área é muito restrita.

- O sistema de três eletrodos permite realizar experimentos eletroquímicos com perturbação DC ou AC.

- Numa microcélula de fluxo permite analisar a composição dos produtos de corrosão dissolvidos no eletrólito, conectando num instrumento analítico.

- Medidas de pH local com um microeletrodo de pH como fio de tungstênio ou de irídio recobertos com seus respectivos óxidos, colocados dentro do capilar de vidro.

O emprego do capilar de vidro pode acarretar alguns aspectos críticos que surgiram com a microcélula como a necessidade de medir correntes muito baixas da ordem de nano a pico Amperes e preparação manual do capilar e colocação da cola na ponta do capilar.

Alguns aspectos críticos do uso da microcélula são:

- Potenciostato com elevada resolução de medida de corrente, da ordem de pA a fA. A resolução espacial do método é limitada pela resolução do potenciostato e não pelo diâmetro do capilar. Nas curvas de polarização de

materiais ativos, as correntes são da ordem de μA , mas em materiais passivos como as ligas de alumínio e aço inoxidável, as correntes são da ordem de pA ou fA.

- Resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo que varia inversamente com o quadrado do diâmetro do capilar.

- Selagem incorreta da vedação da cola de silicone na ponta do capilar pode causar vazamento da solução do capilar e favorecer a difusão do oxigênio na microcélula.

- O capilar de vidro define um volume confinado dentro da microcélula e o eletrólito somente poderá ser substituído no final do experimento. Portanto, em longos tempos de medida, o eletrólito dentro do capilar pode variar quimicamente, incorporando produtos de corrosão, prótons ou oxigênio gerados na reação da superfície ou no contra eletrodo.

- Bloqueio do capilar de vidro pelos produtos de corrosão, devido ao confinamento do eletrólito dentro do capilar (ANDREATTA & FEDRIZZI, 2016).

1.3 Modelo do defeito pontual (PDM) para filmes passivos

Na literatura existem várias teorias, modelos e revisões sobre a corrosão por *pitting*. No entanto, equações analíticas relacionando o potencial de *pitting* com a velocidade de varredura foram propostas apenas por Haruna e Macdonald (1997), baseada no *Point Defect Model*, PDM.

O modelo do PDM e as teorias associadas propostas por Macdonald *et al.*, fornecem uma base teórica para descrever o crescimento e ruptura de filmes passivos sobre metais e ligas. De acordo com o modelo, as espécies envolvidas no crescimento do óxido são defeitos pontuais, os cátions, V_M^x , V_o , e as vacâncias de ânions formando camadas defeituosas de $MO_{\gamma/2}$. A quebra da passividade induzida por ânions, por exemplo, cloretos, tem sido atribuída à adsorção de ânions agressivos nas vacâncias superficiais de oxigênio (FONSECA, 2002).



Seguido por uma reação de pares de Schottky,

$$\text{Null} \rightarrow V_M + (\chi/2)V_o \quad (2)$$

Assim, a adsorção de ânions levaria à geração de vacâncias de cátions na interface filme/solução. Fluxo de vacâncias de cátions através do filme conduziria ao crescimento de um aglomerado de vacâncias na interface metal/filme. Uma vez que o aglomerado cresce até um tamanho crítico, a dissolução do filme na interface filme/solução e tensões de tração na camada de óxido induzem a propriedades mecânicas e instabilidade estrutural, resultando na ruptura do filme passivo levando ao ataque localizado (FONSECA, 2002).

Durante a polarização anódica existe um potencial crítico no qual ocorre o rompimento do filme. Verifica-se geralmente que o *breakdown potential* (E_b) do filme depende do potencial na velocidade de varredura (FONSECA, 2002).

De acordo com PDM o E_b , para um local específico pode ser descrito como:

$$E_b(v) = (2\xi RT/J_m \chi F \alpha)^{1/2} v^{1/2} + E_b(v=0) \quad (3)$$

e $E_b(v=0)$

$$= (2RT \chi F \alpha) \ln (J_m/J^0 u^{-\chi/2}) - RT/F \alpha \ln (a_{x^-}) \quad (4)$$

onde E_b representa o *breakdown potential* crítico de uma superfície específica do eletrodo, a uma velocidade de varredura v ; ξ é a concentração crítica das vacâncias de cátions para a quebra da passividade e J_m o fluxo de vacâncias de cátions do meta (FONSECA, 2002).

$$J^0 = D \cdot \hat{a},$$

Sendo que D representa a difusividade da vacância de cátions e \hat{a} , atividade das vacâncias de oxigênio; χ é a estequiometria do filme passivo, $MO_{x/2}$, e o estado de oxidação do cátion; α representa a queda de tensão no potencial aplicado, E_{appl} , e a_{x^-} é a atividade de ânions agressivos na solução (FONSECA, 2002).

Ambas as Eq. (3) e (4) predizem relações lineares. A Eq. (3) prevê uma relação linear entre o E_b e a raiz quadrada da velocidade de varredura, equação

(4) prevê também uma relação linear entre o E_b , a velocidade de varredura zero, E_b ($v = 0$), e o logaritmo da atividade de ânions agressivos a_{x^-} . O coeficiente angular do último gráfico deve ser maior do que $(2,303RT/\alpha F)$ ou $> (0,059/\alpha)$ V/década a 25 °C. A Eq. (4) permite determinar o parâmetro α , enquanto a Eq. (3) mostra a relação (ξ/J_m) . Se J_m , for conhecida, então a concentração crítica de vacâncias catiônicas para a ruptura da passividade pode ser estimada (FONSECA, 2002).

Em condições de estado estacionário e para potenciais abaixo do E_b , J_m não pode ser menor que o fluxo de vacâncias de cátions através do filme passivo, da interface filme/solução para a interface metal/filme, isto é $J_m \geq J_{ca}$. Além disso, J_{ca} , o fluxo de cátions metálicos através do filme passivo, é dado por:

$$J_{ca} = i_{ss} N_{av}/\chi F \quad (5)$$

onde N_{av} é número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e i_{ss} é a densidade de corrente de estado estacionário (FONSECA, 2002).

1.4 Electrochemical Noise Analysis - ENA

A análise do ruído eletroquímico (ENA- Electrochemical Noise Analysis) é uma das únicas técnicas eletroquímicas empregada no estudo da corrosão que não necessita de aplicar perturbação elétrica externa para obter os dados experimentais. Além disso, o equipamento para medida da ENA (Figura 3), que consiste de um amperímetro de resistência nula (ZRA) e um voltímetro de elevada impedância tem um custo muito menor que os potenciostatos empregados nas outras técnicas convencionais. Uma das vantagens da ENA é a facilidade de aquisição dos dados, pois são necessários somente os registros do potencial e da corrente em função do tempo. Outra vantagem é sua aplicação em sistemas dinâmicos devido à rapidez da medida, in situ (MANSFELD, HAN, LEE, 1996).

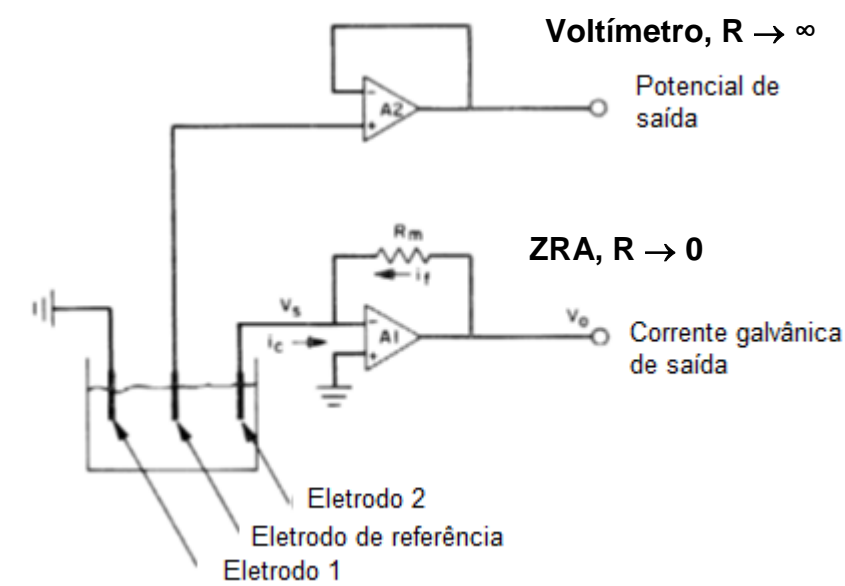


Figura 3. Esquema do circuito para medida do ENA, com o voltímetro de elevada impedância e o amperímetro de resistência nula (ZRA).

Adaptado da fonte: MANSFELD, HAN, LEE, 1996.

A obtenção dos dados é realizada em condições de circuito aberto, registrando os valores de corrente e potencial simultaneamente em função do tempo. Os experimentos da ENA requerem uma configuração diferente das células eletroquímicas convencionais, pois existe a necessidade de empregar dois eletrodos de trabalho similares.

Em muitos dos estudos, os sinais são registrados após longos períodos de imersão, na tentativa de identificar uma alteração nos eletrodos, como o início de um processo de corrosão acelerada ou formação de pites.

Algumas fontes de ruído eletroquímico gerados durante a corrosão são: efeitos mecânicos, durante a propagação de fragilização por corrosão sob tensão; geração de bolhas de gás hidrogênio na dissolução ativa em soluções ácidas; ataques químicos no metal, adsorção de cloretos sobre o filme passivo causando ruptura do filme ou repassivação durante o início do *pitting* (COTTIS, 1999).

Os parâmetros obtidos com a análise no domínio do tempo são σE , desvios padrões dos sinais de potencial e σI , desvios padrão dos sinais de corrente e R_n , resistência do ruído eletroquímico, conforme a equação 6:

$$R_n = \frac{\sigma E(t)}{\sigma I(t)} \quad (6)$$

Os dados de ruído obtidos nas medidas do potencial e corrente do ruído em função do tempo são analisados no domínio da frequência. A conversão dos dados do domínio do tempo para o domínio da frequência é feita utilizando a Transformada Rápida de Fourier ou FFT (Fast Fourier Transform). Aplicando FFT, obtêm-se os valores de frequência e PSD (Power Spectral Density) de potencial e corrente (Eq. 7), podendo ser analisados pelos seguintes parâmetros (COTTIS, 1999):

$$R_{sn} = \left[\frac{E_{PSD}(f)}{I_{PSD}(f)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad R_{sn} = \text{resistência do ruído espectral} \quad (7)$$

Quando não se observa este limite, R_{sn}^0 pode ser determinado como sendo a média dos últimos 10 pontos. A resistência espectral (Eq. 8) do ruído R_{sn}^0 (spectral noise resistance) é a resistência medida, quando a frequência f tende a zero, $f = 0$.

$$R_{sn}^0 = \lim_{f \rightarrow 0} R_{sn}(f) \quad (8)$$

1.5 Microdureza

A medida de microdureza de micro regiões nas ligas metálicas ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura, é um método não-destrutivo eficiente para testar a resistência de um material à deformação e a eficiência de tratamentos térmicos em metais, endurecimento por precipitação e outros. O valor da microdureza pode ser definida como a resistência de uma superfície a entalhes localizados sob ação de um entalhador padronizado. Quanto menor o entalhe obtido nessas condições, maior será a dureza do material. Medida de microdureza em condições específicas podem ser comparadas com outros materiais que possuem diferentes valores de resistência relativa à deformação. O teste de microdureza mais utilizado é o da pirâmide de Vickers que emprega como entalhador, uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces igual a $\theta = 136^\circ$. Com a medida da diagonal D da base da pirâmide,

entalhada no material, junto com o valor da carga aplicada F e do seno da metade do ângulo entre as faces, introduzidas na equação 9 abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza de Vickers (HV) (TWEEDALE, 1994).

$$HV = \frac{2 F \sin \theta / 2}{D^2} \quad (9)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Ligas de alumínio

As chapas de alumínio AA2024-T3 e AA7475-T6 soldadas por FSW apresentam uma espessura de 2,0 mm. A relação entre a velocidade de rotação (rpm) da ferramenta para soldagem por FSW e a velocidade transversal (mm/min) foi de 2,43.

A composição química (Tabela 6) destas duas ligas de alumínio foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

Tabela 6. Composição química da liga de alumínio AA2024-T3 /AA7475-T651

Liga (%m/m)	Al	Mg	Cu	Zn	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
AA2024-T3	Bal.	1,60	4,80	0,08	0,19	0,03	0,02	0,04	0,05	0,04	0,64	0,22
AA7475-T651	Bal.	1,90	1,70	6,20	0,15	0,03	0,05	0,06	0,04	0,22	0,02	0,12

Fonte: ABREU *et al.*, 2017.

2.2 Células eletroquímicas

2.2.1 Minicélula eletroquímica

A minicélula construída em policarbonato transparente contém na sua base um anel de Viton de 1,7 mm de diâmetro, para delimitar uma área exposta à solução de $2,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Os componentes da minicélula encontram-se na Figura 4.

Figura 4. Minicélula eletroquímica e seus componentes, e no detalhe o fundo da célula com o anel de vedação.

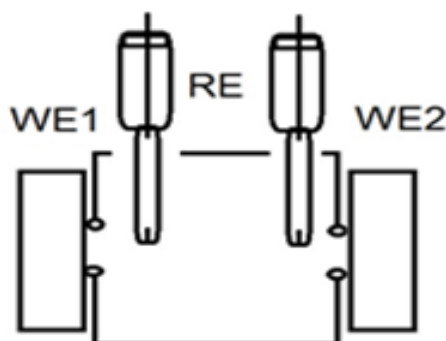


Fonte: Autor

2.2.2 Célula para medida de ruído eletroquímico (ENA)

A figura 5 mostra a minicélula para a medida do ENA contendo dois anéis de Viton (diâmetro interno de 1,7 mm) para a medida do ENA, empregando duas amostras similares ou dissimilares em cada lado da célula. Para as amostras dissimilares foi necessário medir o potencial com dois eletrodos de referência devido a diferença de potencial, e a corrente é a mesma para os dois já que estão ligados em série.

Figura 5. Esquema da célula de ENA com anel de Viton (diâmetro interno = 1,7 mm).



Fonte: Autor

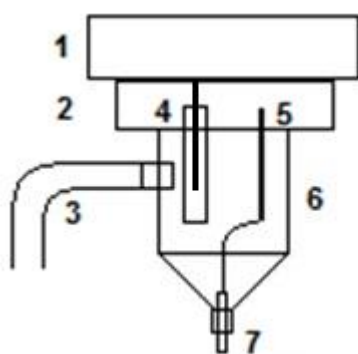
2.2.3 Microcélula eletroquímica

A microcélula eletroquímica foi usinada em polipropileno (Figura 6A) e contém as seguintes partes: adaptador (1) com rosca de latão revestido com níquel e anel de silicone para conectar o corpo da microcélula em uma das roscas do revolver da objetiva do microscópio óptico; adaptador de polipropileno (2); orifício lateral para entrada do eletrólito por meio de uma seringa (3); um mini eletrodo de referência de Ag|AgCl, KCl 3M (4), um eletrodo auxiliar de platina soldado em vidro (5); compartimento da microcélula (6); microcapilar de vidro com diâmetro interno de 100 μm (área de $3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) e uma camada de cola de silicone na ponta do capilar (7).

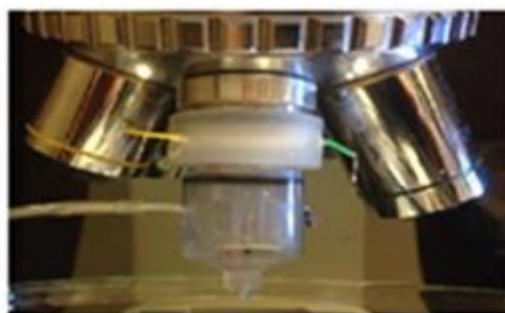
Essa microcélula foi conectada no local de uma das objetivas do microscópio metalográfico da Kozo, modelo XJM 902 com câmera digital colorida DCM310 cuja resolução é de 3.2 mega pixels (Figura 6B).

A microcélula no microscópio metalográfico (Figura 7A) possibilita localizar a região de interesse com magnificação de micrômetros e posicionar precisamente o capilar na região a ser estudada e se necessário fotografar a microrregião conforme a Figura 7B.

Figura 6. (A) Esquema da microcélula e (B) microcélula acoplada no microscópio óptico Kozo.



(A)

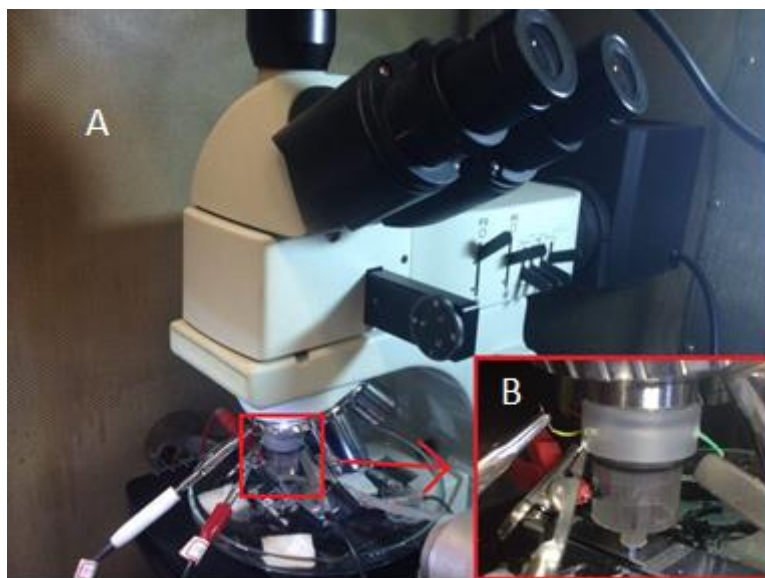


(B)

Fonte: Autor

- 1 - Rosca de latão
- 2 - Adaptador de polipropileno
- 3 - Entrada de eletrólito (seringa)
- 4 - ER (Ag/AgCl/KCl 3M)
- 5 - Eletrodo auxiliar de platina
- 6 - Compartimento da microcélula (20 mm x 25 mm)
- 7 - Capilar de vidro ($d_{int.} = 100 \mu\text{m}$).

Figura 7. Microscópio ótico (A) microcélula eletroquímica (B).



Fonte: Autor

2.3 Soluções

3.3.1 Reagente de Keller

O reagente de Keller foi preparado com solução (% v/v) contendo 1 mL de HF 40 %; 1,5 mL HCl 35%; 2,5 mL de HNO₃ 68% e volume final completado a 100 ml com água.

2.3.2 Soluções para células eletroquímicas

Na minicélula de três eletrodos e na minicélula para medidas de ENA foi utilizado a solução NaCl 10 mM, enquanto na microcélula, devido a pequena área do capilar, foi utilizado a solução de NaCl 1 mM + Na₂SO₄ 0,1 M.

2.4 Caracterização microestrutural

2.4.1 Preparação das amostras para obtenção das micrografias e microdureza

As amostras foram cortadas em placas de 30 mm x 15 mm com disco de diamante e polidas com lixas de carbetto de silício na ordem: 320, 600, 1200 e 2500, finalizando o polimento na politriz metalográfica com suspensão de diamante, granulometria de 1 micrômetro, dispersado sobre um pano de polimento, ambos da Buehler. Em seguida foram lavadas com água deionizada e finalmente em isopropanol no banho de ultrassom.

2.4.2 Microscopia ótica

Para a obtenção das micrografias óticas, a superfície foi previamente atacada durante 5 segundos com reagente de Keller para revelar as fases da liga.

2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (FEG/SEM)

As imagens FEG-SEM (Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope) foram obtidas com o microscópio da JEOL, modelo 7500F, acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDXS) da Thermo Scientific modelo UltraDry. Foram realizadas imagens com elétrons secundários e retroespalhados, com 10 kV de voltagem de aceleração.

2.4.4 Medidas de microdureza

Após polimento até com suspensão de diamante de 1 micrômetro, as medidas de microdureza foram realizadas no microdurômetro da Buehler Micromet2003 aplicando uma carga de 100 g, na ponta do indentador de diamante.

2.5 Caracterização eletroquímica

2.5.1 Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no bipotenciostato/galvanostato da Bio-Logic modelo SP300, controlado pelo software EC-Lab®.

As medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas tanto na minicélula com anel de 1,7 mm ou numa microcélula com capilar de 100 μm de diâmetro na solução de NaCl 1 mM + Na₂SO₄ 0,1 M.. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas aplicando um sobrepotencial de - 50 a + 200 mV/Eca e velocidade de varredura de 0,167 mVs⁻¹.

Todas as medidas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica foram referidas ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3M (0,197 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio).

2.5.2 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram feitas na minicélula com solução de NaCl 10 mM desarejada com gás argônio, iniciando a varredura em -1,76 V (Ag/AgCl_{sat}/KCl 3M) e mantendo durante 1 minuto para remover os óxidos e cloretos de alumínio seguido da varredura na direção de potenciais positivos até o potencial de ruptura do filme passivo (MACDONALD, 2001). Os voltamogramas foram obtidos nas velocidades de varredura de 10, 20, 40 e 70 mVs⁻¹.

2.5.3 Medidas de ruído eletroquímico (ENA)

Os valores de potencial e corrente do ruído eletroquímico foram registrados até que esses valores fiquem estacionários. A frequência de amostragem de corrente e potencial do ruído foi de 100 Hz durante um tempo de 20,48 s e aquisição de 2048 pontos. Em alguns casos, o potencial e a corrente do eletrodo deslocam com o tempo nos instantes iniciais da medida, que podem influenciar no cálculo da resistência do ruído. Portanto, foi necessário fazer um tratamento da tendência linear (DC Trend), da corrente e do potencial para remover esse deslocamento. O tratamento para calcular a resistência do ruído eletroquímico foi feito no software Origin®, versão 9. Com os valores de tempo, corrente e potencial na planilha do Origin® foram obtidos pela Transformada

Rápida de Fourier (FFT) os valores de frequência e PSD (Power Spectral Density) de potencial e corrente.

2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Inicialmente foi medido o potencial de circuito aberto até sua estabilização, sendo que para a minicélula o tempo foi de 3 horas e para a microcélula, 1 hora. Em seguida foi aplicado o potencial de circuito aberto durante 15 minutos até estabilizar a corrente. Os valores de impedância foram obtidos aplicando o potencial de circuito aberto e as frequências do sinal senoidal com amplitude de 10 mV (rms) variaram entre 100 kHz a 10 mHz e 10 pontos por década.

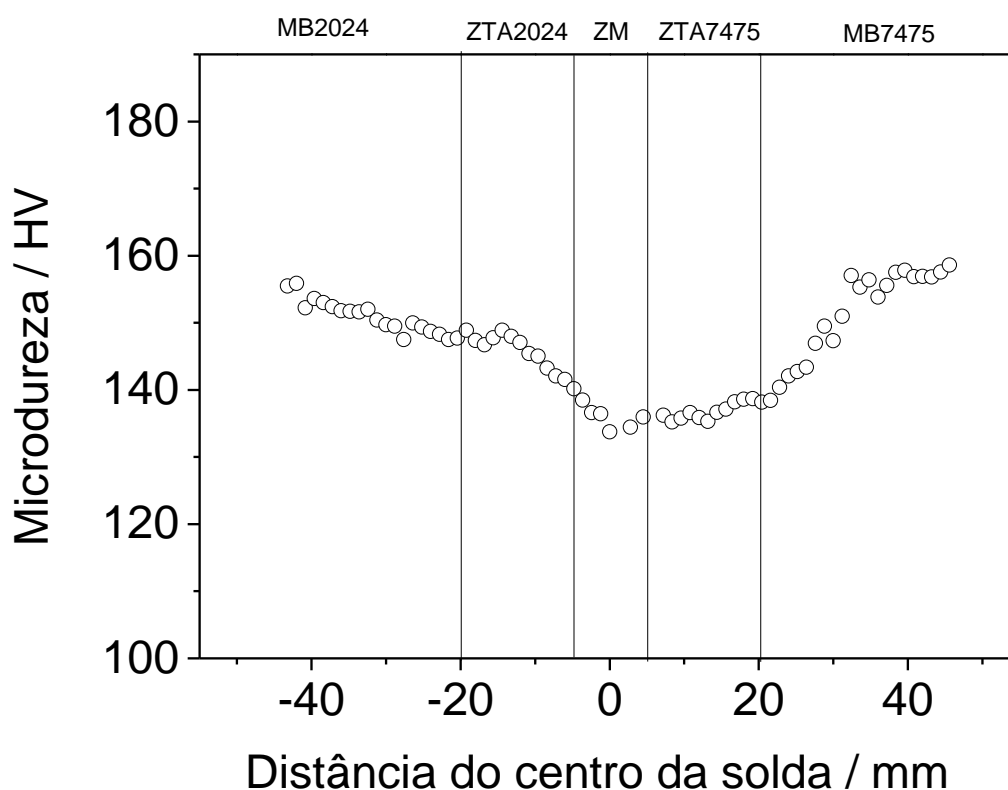
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização microestrutural

3.1.1 Microdureza

A figura 8 mostra as curvas de microdureza obtidos ao longo da extremidade da liga AA2024 e AA7475 unidas pela solda FSW nas regiões: MB2024, ZM e MB7475.

Figura 8. Perfis de dureza através das regiões afetadas pela soldagem por FSW.



Fonte: Autor

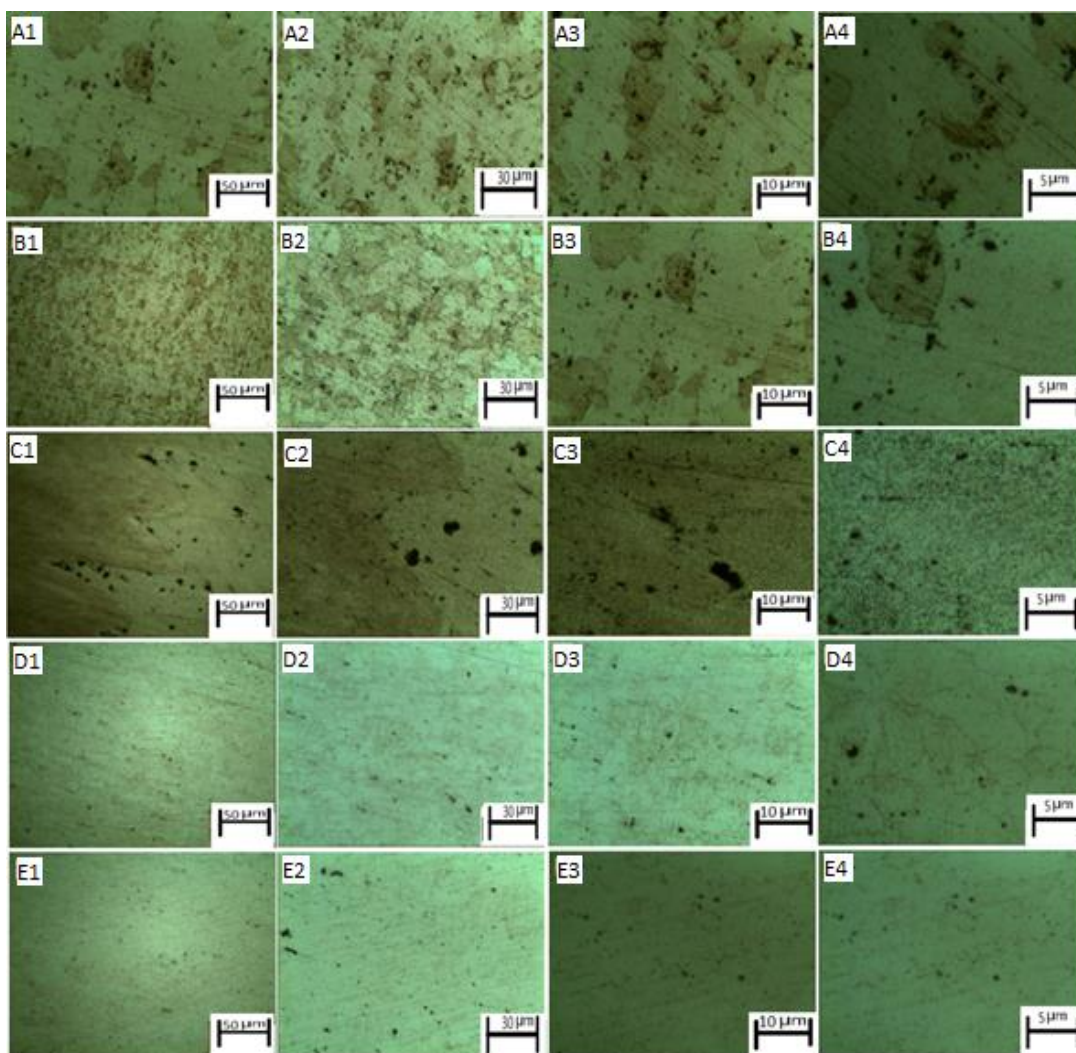
Na Figura 8 observa-se que o metal base MB7475, apresenta um valor maior de microdureza que a MB2024, sendo que na ZTA, de modo geral, tem menor dureza que os respectivos MB, enquanto no centro da ZM (*nugget*), região onde houve maior fluxo de calor, geralmente apresentam menores valores de microdureza. Nas regiões mais próximas do centro da ZM ocorre aumento da dissolução de precipitados do tipo T1, causador do efeito endurecedor que

desaparece na solda. Nas regiões mais distantes da ZM, a quantidade de precipitados do tipo T1 é maior, assim como a dureza (CAI, B. *et al.*, 2015).

3.1.2 Microscopia Ótica

A figura 9 mostra as micrografias das diferentes regiões da MB2024 soldada com a MB7475 após ataque com reagente de Keller. Nas micrografias da MB7475 (figura 9, A1-A4) observa-se um maior ataque que na região da ZTA7475 (figura 9, B1-B4), devido ao aparecimento de maior quantidade de *pitting*. Na ZTA7475, o ataque revelou alguns contornos de grão com maior incidência de *pitting*. Na ZM (figura 9, C1-C4), não se observou nitidamente os contornos de grãos, mas apareceram maior quantidade *pitting*. Na região da ZTA2024 (figura 9, D1-D4) e MB2024 (figura 9, E1-E4) que possui maior teor de cobre, o ataque foi menor que na MB7475 e ZTA7475 que possui maior teor de zinco, tornando a região mais suscetível ao *pitting*.

Figura 9. Micrografias óticas após ataque com reagente de Keller obtidas em diferentes regiões do metal base e da solda com magnificação de 40X (1), 100X (2), 200X (3) e 500X (4). MB7475(A1-A4), ZTA7475(B1-B4), ZM (C1-C4), ZTA2024(D1-D4), MB2024(E1-E4).

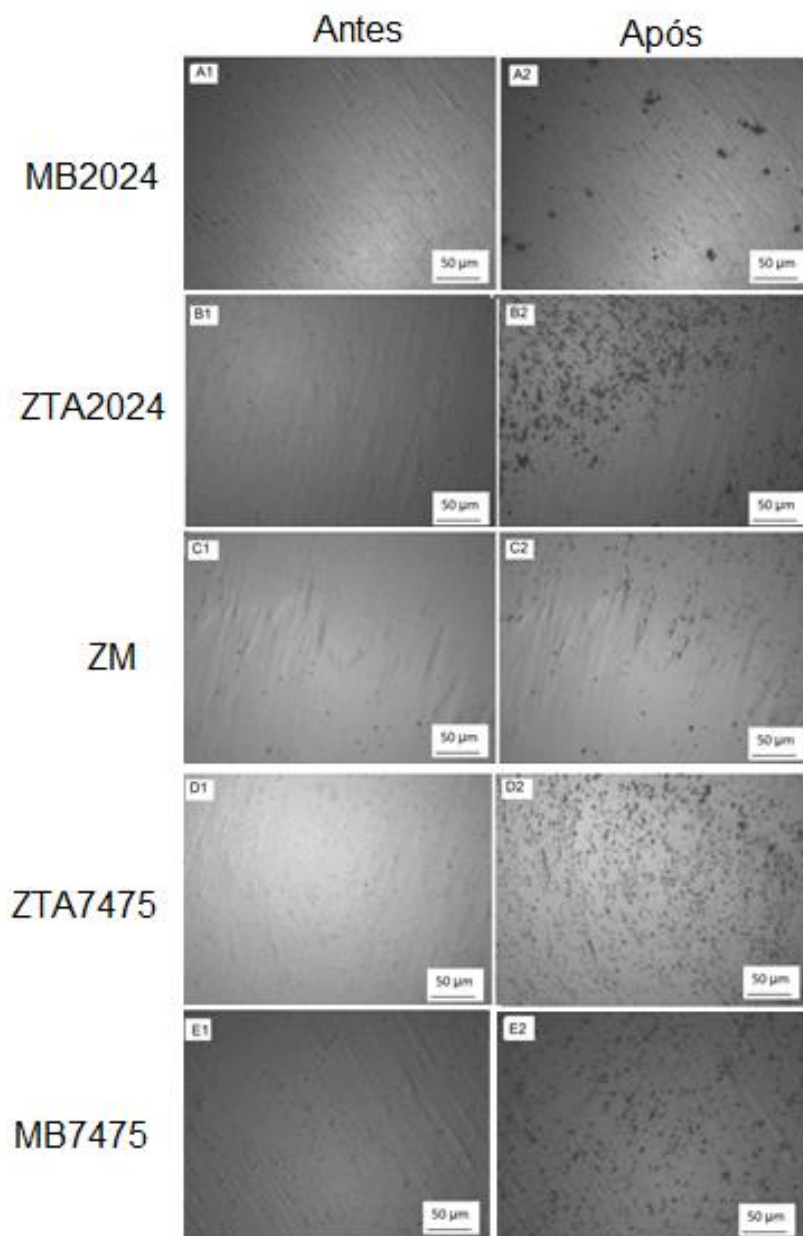


Fonte: Autor

3.1.2.1 Análise da corrosão por microscopia ótica por imersão em NaCl 10 mM

As amostras com as diferentes regiões da solda FSW foram imersas na solução de NaCl 10 mM e as micrografias foram obtidas a cada minuto até 2 horas, no microscópio metalográfico com magnificação de 40 X (Figura 10).

Figura 10. Micrografias óticas das amostras antes de MB2024, ZTA2024, ZM, ZTA7475 e MB7475 antes e após imersão em NaCl 10 mM, após 2 h.



Fonte: Autor

As imagens foram tratadas no software ImageJ. O tratamento foi restrito apenas a área corroída da amostra.

Procedimento

Foi selecionado que a escala de 1mm corresponde a 1174 pixels e, portanto:

1 pixel = $8,52 \times 10^{-4}$ mm de comprimento ou $7,25 \times 10^{-7}$ mm² de área

A área corroída foi obtida pela equação da fração da transformada (Y):

$$Y = \frac{(A_0 - A_t)}{(A_0 - A_\infty)}$$

onde,

A_0 - É a contagem de pixel, convertido em unidades de área no início do experimento ($t=0$);

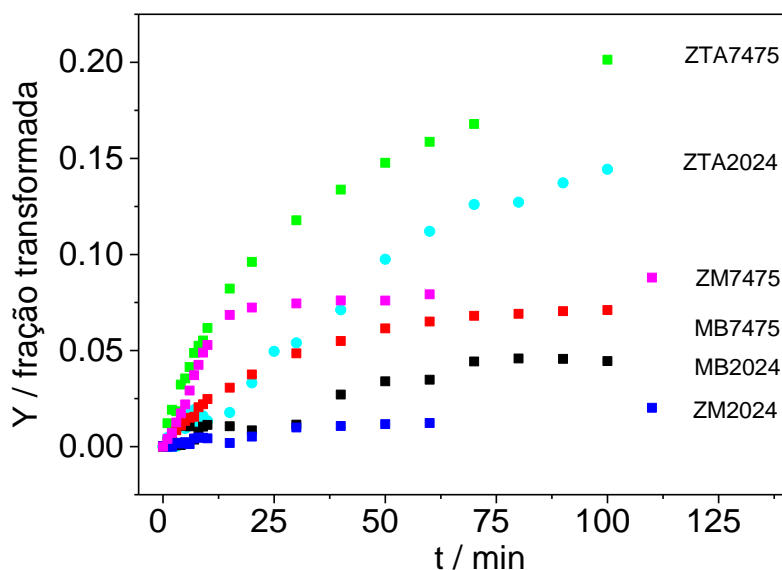
A_t - É a contagem durante o experimento no tempo = t ;

A_∞ - É a contagem após um tempo muito longo, onde nesses dados foi usado a área total da imagem.

Nas imagens obtidas na zona de solda por FSW, foi selecionado uma região de 600x600 pixels no canto inferior esquerdo para a MB2024 e no canto superior direito para a MB7475.

No gráfico (Figura 11) observa-se que a fração transformada é proporcional à área corroída em função do tempo.

Figura 11. Área corroída em função do tempo nas diferentes regiões da solda em NaCl 10 mM, medidas a cada minuto durante 120 minutos.



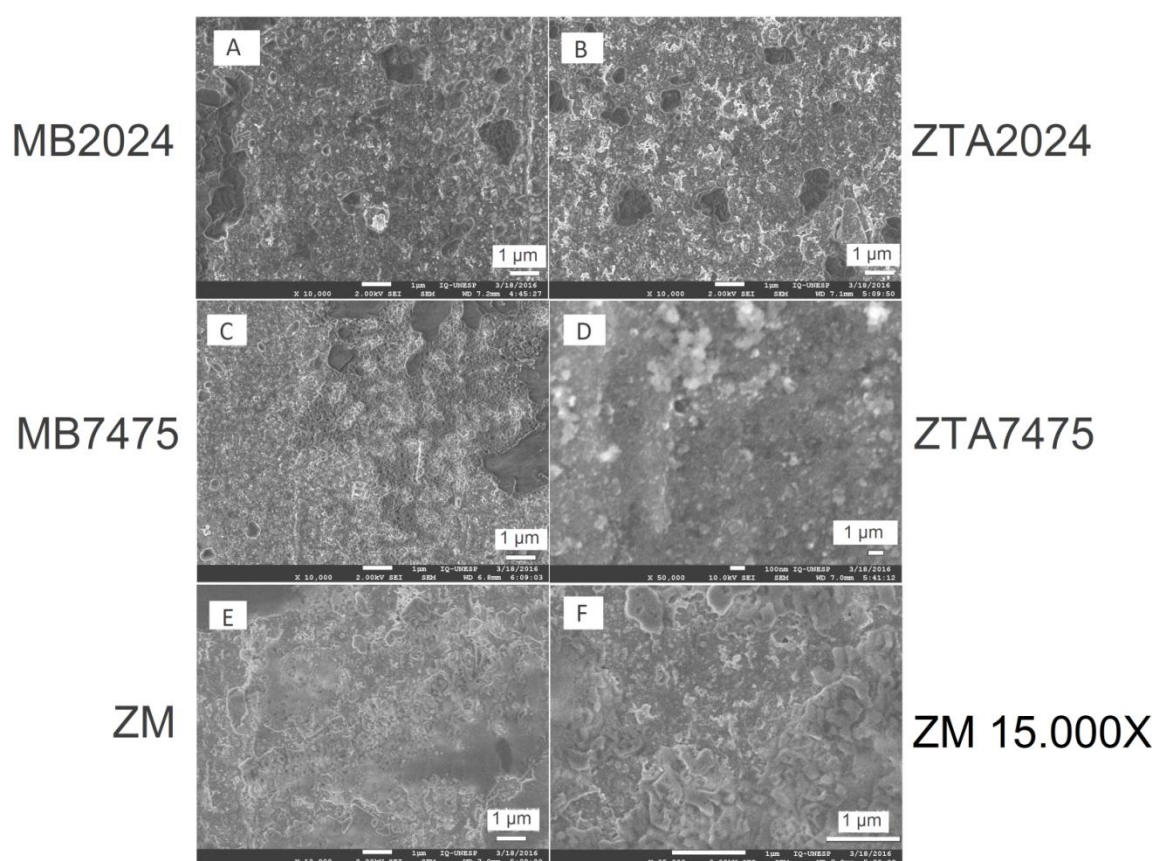
Fonte: Autor

Na figura 11, a área corroída foi menor para os metais bases MB2024 e a MB7475, entretanto, a ZM2024 teve menor corrosão que os metais bases, seguida da ZM7475 que foi um pouco superior ao respectivo metal base MB7475. Convém salientar que as diferentes regiões de solda estão em contato com a mesma solução e, portanto, pode ocorrer pares galvânicos entre regiões mais ativas com os elementos Al, Zn e Mg com as menos ativas Cu e Fe. Na solução de NaCl os elementos mais ativos podem ser oxidados e com isso reduzir o oxigênio sobre o Cu e Fe formando hidróxidos que precipitam principalmente os íons dissolvidos de Zn e Mg protegendo essa região. A região ZTA7475 que possui maior porcentagem de Zn é a que deve ter maior oxidação mais que as outras regiões (JATA, K.V. 2000).

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias SEM foram obtidas em diferentes regiões da liga após 24 horas de imersão em NaCl 1 mM + Na₂SO₄ 0,1M (Figura 12). Nessa figura com magnificação de 10.000X foi possível observar na região da MB2024 e ZTA2024 (Figuras 12A-B) ataques mais localizados com formação de *pitting*, que geralmente ocorrem ao redor do intermetálico da fase S (Al₂CuMg) (BUCHEIT,

R,G. 1997). Entretanto, após a imersão nessa solução com NaCl durante 24 horas observa-se nas figuras 12C-D das regiões de MB7475 e ZTA7475, além da ZM (figura 12E-F) mas ocorreu um forte ataque generalizado da superfície nestas regiões, provavelmente pela dissolução seletiva do zinco.



Fonte: Autor

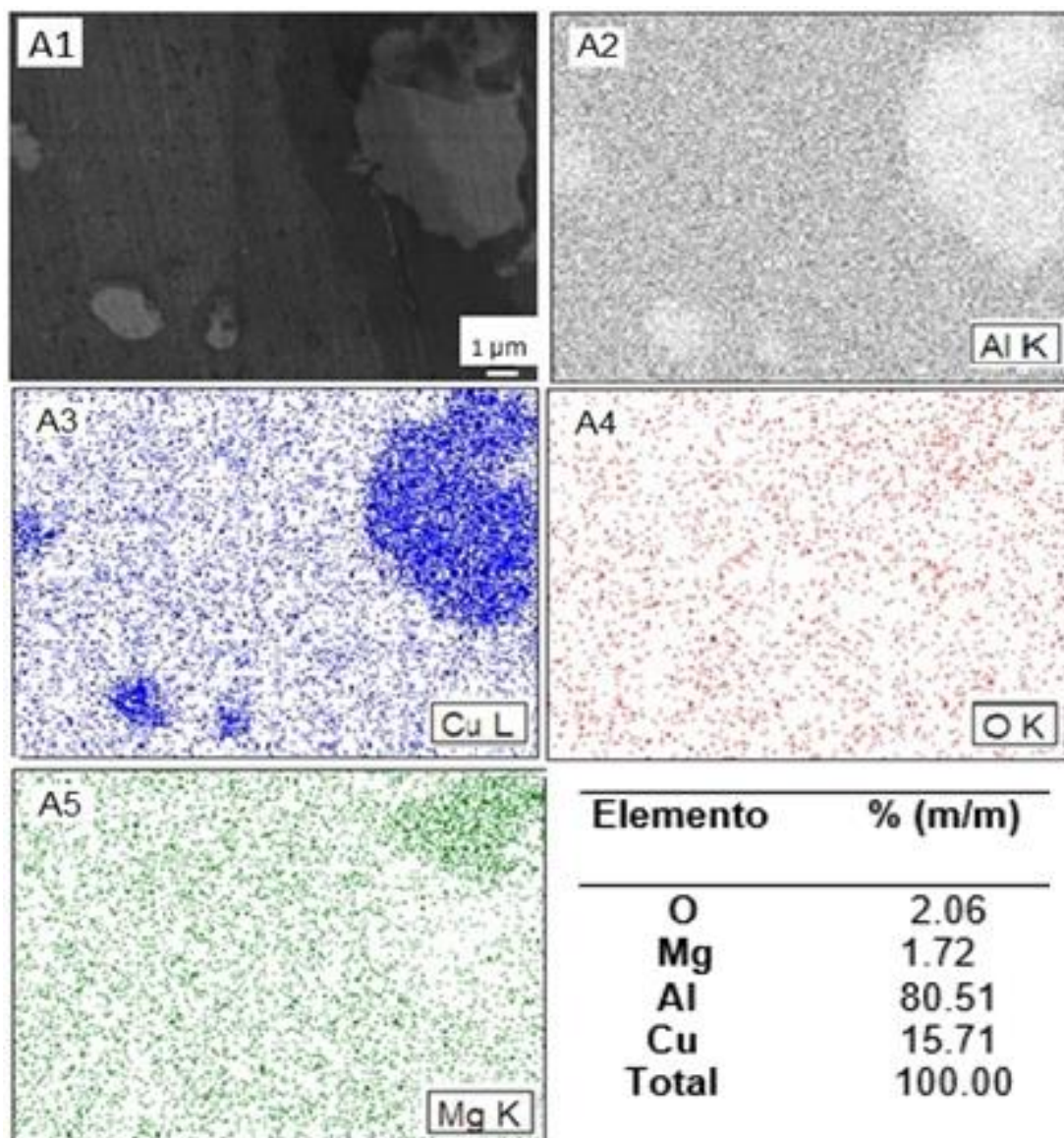
Figura 12. Micrografias SEM após imersão de toda peça por 24 h em NaCl 1mM + Na₂SO₄ 0,1 M. (A) MB2024, (B) ZTA2024, (C) MB7475, (D) ZTA7475, (E) e (F) ZM. Magnificação 25.000 X.

3.1.3.1 SEM e mapas de EDS

As figuras 13 e 14 mostram a região da MB2024 e ZTA2024 com seus intermetálicos da fase S. Pelo mapa elementar as quantidades de Cu na fase S foram de 15% (MB2024) e 11% (m/m) (ZTA2024) e ambos com pouco magnésio ($\approx 1,8\%$ m/m). O aumento da quantidade de Cu na fase S é proveniente da diminuição na matriz, ao redor desse intermetálico. Além disso, nas vizinhanças da fase S pode haver dispersóides de intermetálicos de Al-Cu-Fe-Mn (

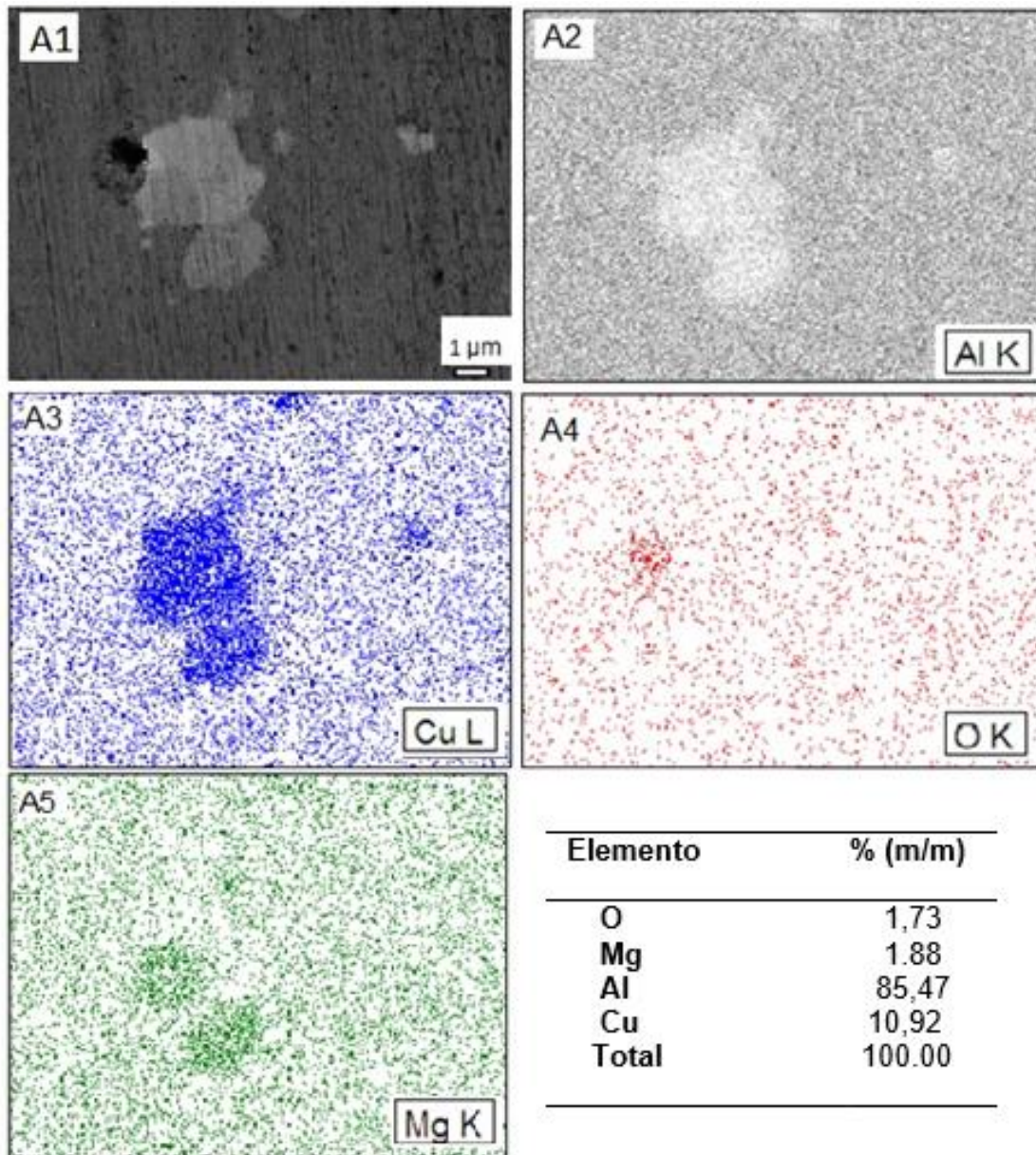
GUILLAUMIN,V. 1999). Entretanto na região da ZM, (Figura 15) devido ao atrito e maiores temperaturas durante a solda por FSW observam-se maiores quantidade de partículas menores e com a adição de elementos provenientes da mistura MB2024, ZTA7475 (Figura 16) e MB7475 (Figura 17) devido ao aparecimento de Fe (1%) e Zn (4%), enquanto a quantidade de Cu diminuiu para nessa região para 2%.

Figura 13. Micrografia SEM da região MB2024 e o mapa elementar.



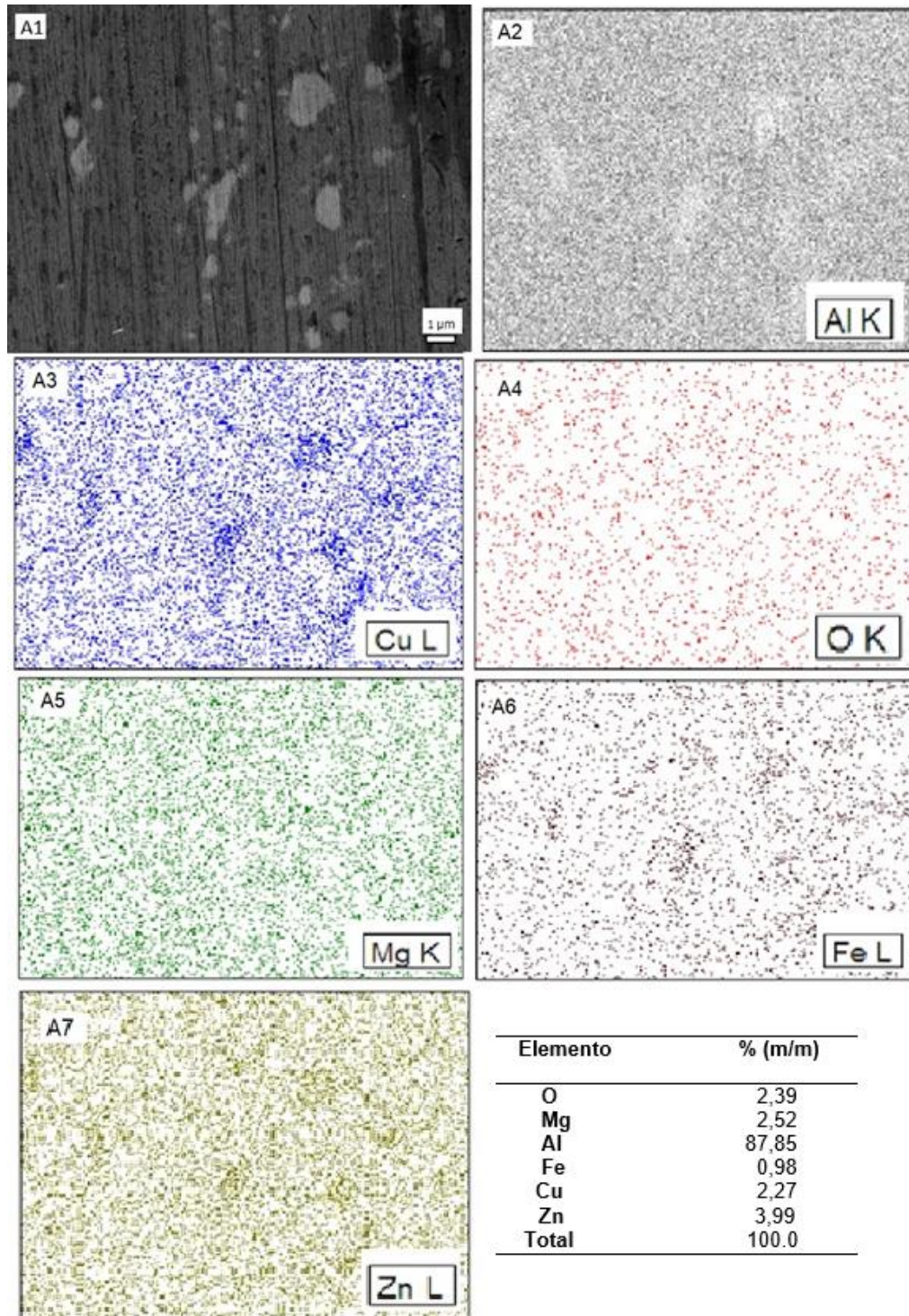
Fonte: Autor

Figura 14. Micrografia SEM da região ZTA2024 e o mapa elementar.



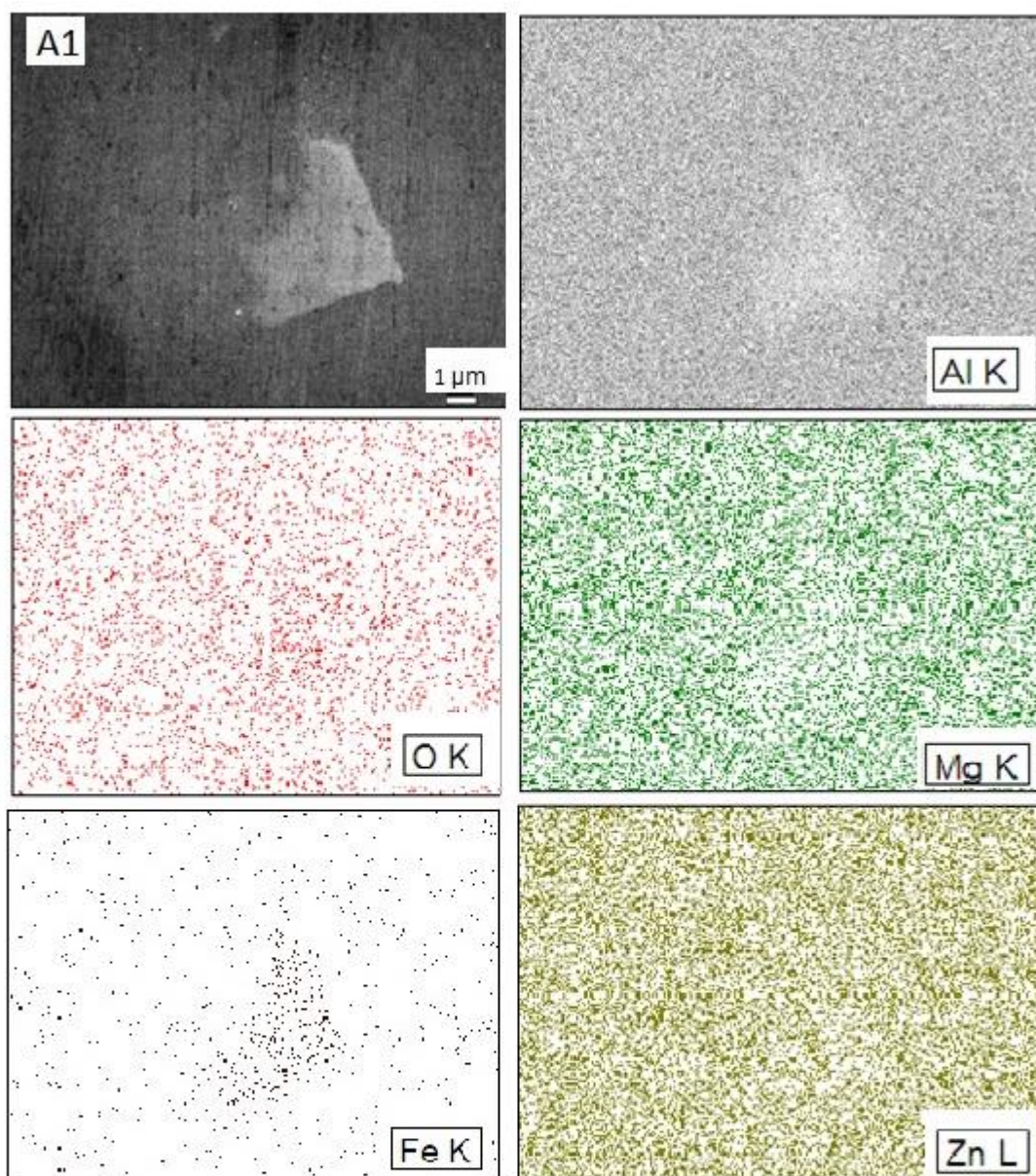
Fonte: Autor

Figura 15. Micrografia SEM da região ZM e o mapa elementar.



Fonte: Autor

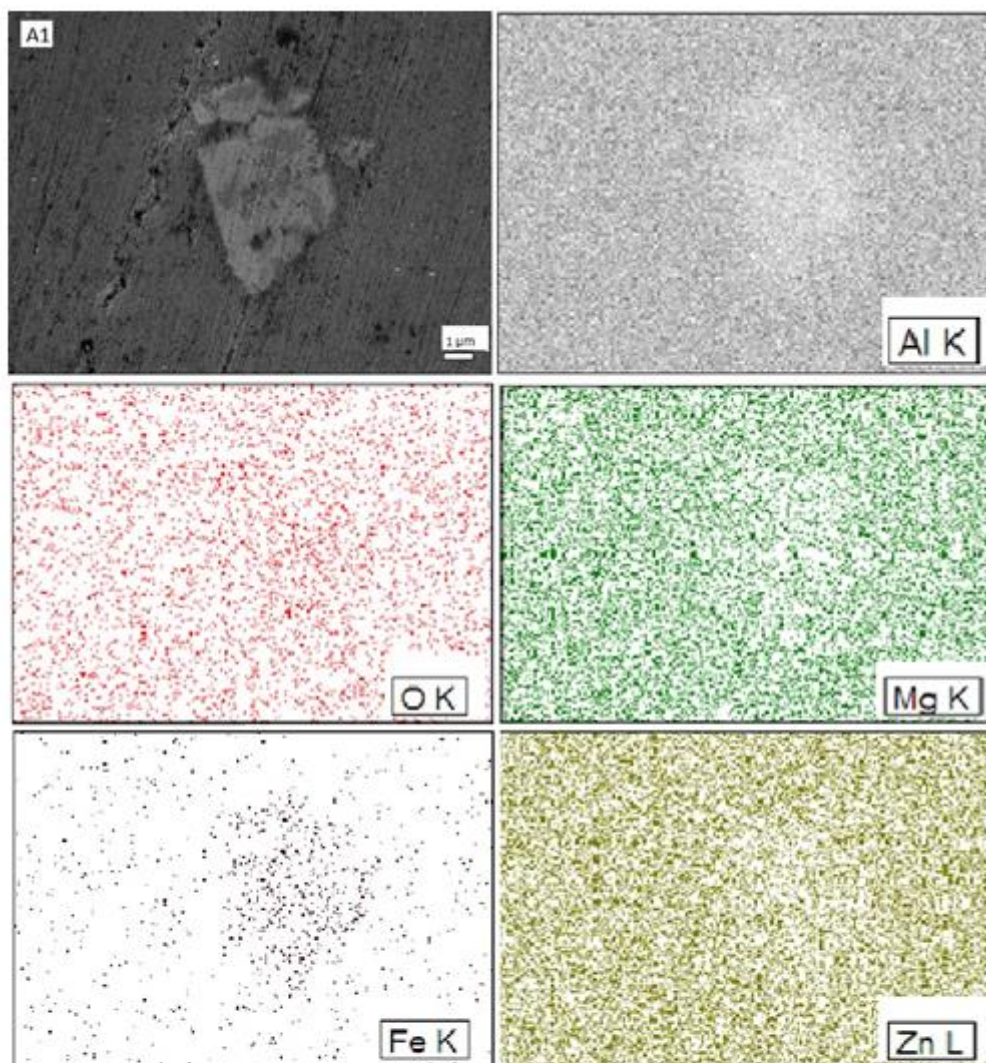
Figura 16. Micrografia SEM da região ZTA7475 e o mapa elementar.



Elemento	% (m/m)
O	1,46
Mg	1,96
Al	86,82
Fe	3,31
Zn	6,46
Total	100,0

Fonte: Autor

Figura 17. Micrografia SEM da região MB7475 e o mapa elementar.



Elemento	% (m/m)
O	1,43
Mg	2,00
Al	85,85
Fe	4,39
Zn	6,33
Total	100.0

Fonte: Autor

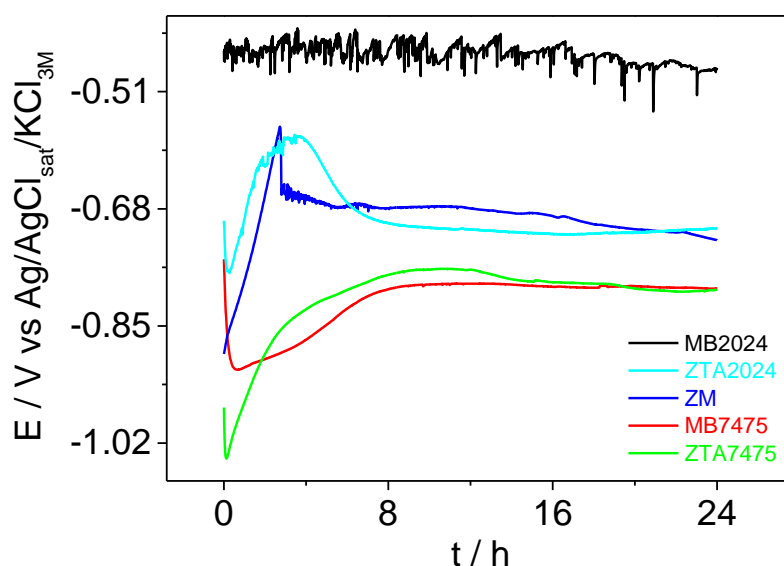
3.2. Caracterização eletroquímica

3.2.1 Minicélula

3.2.1.1 Potencial de circuito aberto

A figura 18 mostra os potenciais de circuito aberto nas diferentes regiões da solda. Observa-se que na região MB2024, contendo maiores teores de Cu, o potencial é mais positivo ($E = -0,48$ V) que na zona próxima afetada pelo calor, ZTA2024, cujo potencial decresceu para $-0,71$ V. Entretanto, na região MB7475, contendo maior teor de Zn, o potencial se desloca para valores mais negativos ($E = -0,80$ V) e na região ZTA7475 o potencial não variou ($E = -0,80$ V). Já na região do cordão da solda, ZM, o potencial apresentou valor intermediário ($E = -0,72$ V), entre os potenciais das ligas AA2024 e AA7475.

Figura 18. Potenciais de circuito aberto nas regiões MB2024, ZTA2024, ZM, ZTA7475 e MB7475 em solução de NaCl 10 mM.



Fonte: Autor

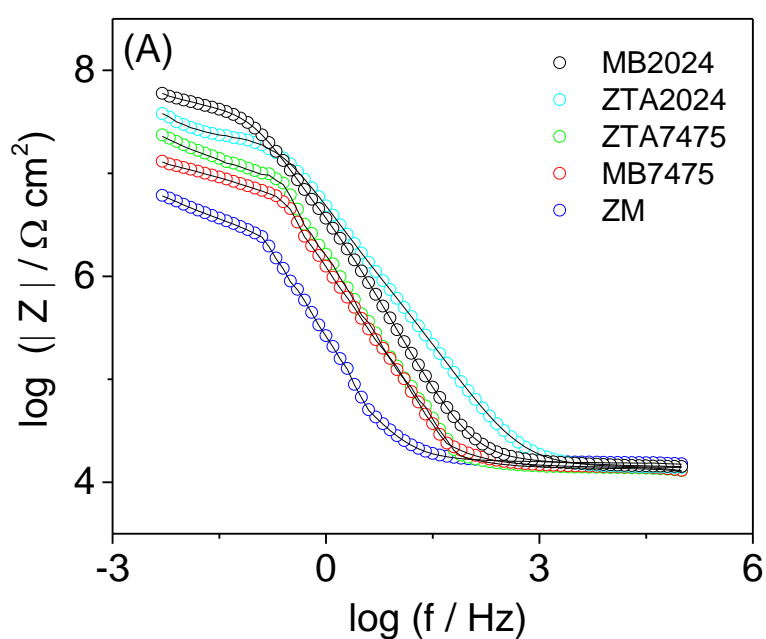
3.2.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

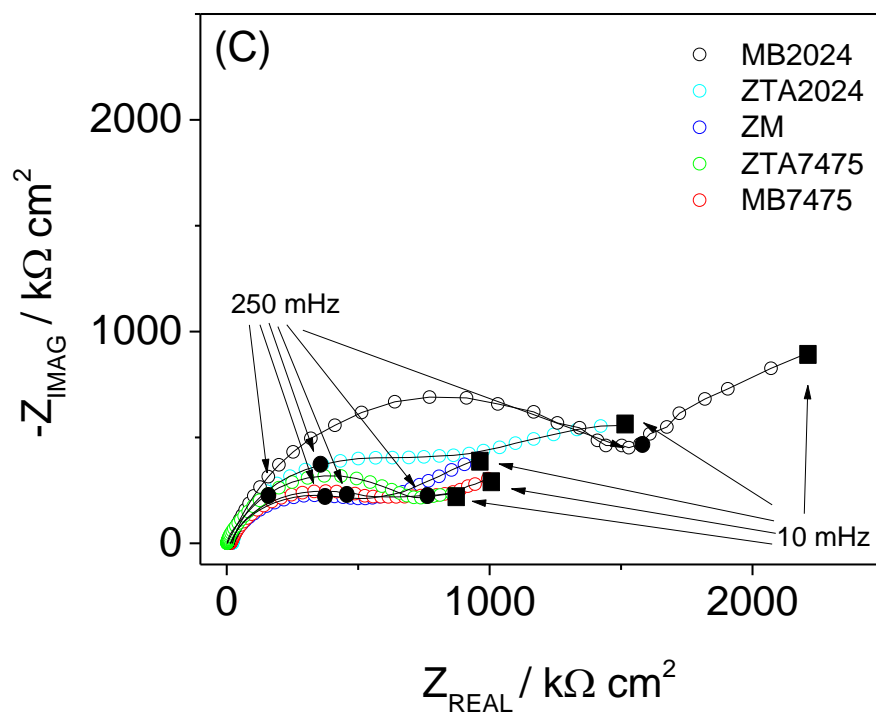
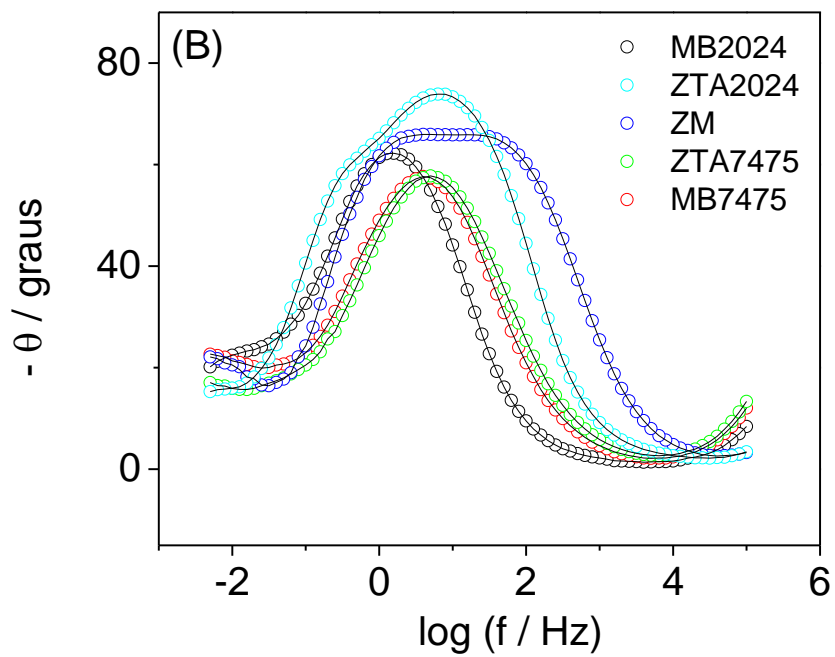
A técnica de impedância eletroquímica (EIS) consiste na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude e a resposta também é dada na forma senoidal de corrente elétrica. A partir da corrente alternada medida obtemos a impedância (Z): $Z = E / I$. Os dados de EIS podem ser ajustados a um circuito elétrico na forma de resistores, capacitores e indutores onde cada um desses elementos representam diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na

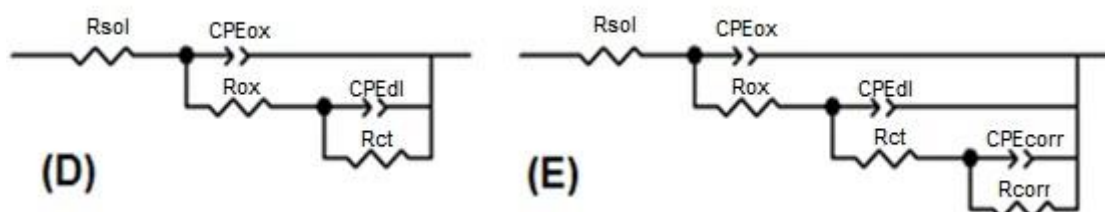
célula eletroquímica. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada de um eletrodo de trabalho.

Os dados de EIS (Figura 19) foram ajustados com o software Zview.

Figura 19. Diagramas de EIS. Experimental (o) e ajustado pelo ZView (—). (A) Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ e (B) Bode Φ vs. $\log f$, (C) diagrama de Nyquist, Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados de EIS para (D) MB2024, ZTA7475, MB7475 e (E) ZTA2024 e ZM em NaCl 10 mM.







Fonte: Autor

Na tabela 7 estão os parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de Nyquist.

Tabela 7. Valores obtido do ajuste pelo circuito elétrico equivalente (Figura 18D e 18E), para a liga AA2024/AA7475, em NaCl 10 mM. Os erros percentuais estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Região	MB2024	ZTA2024	ZM	ZTA7475	MB7475
CPE_{ox} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)	95,0 (0,5)	92,0 (1,1)	82,0 (0,7)	79 (1,10)	81,0 (0,7)
α_{ox}	0,8 (0,2)	0,85 (0,2)	0,91 (0,2)	0,80 (0,1)	0,79 (0,2)
R_{ox} ($k\Omega cm^2$)	784 (1)	740 (1)	340 (2)	582 (1)	545 (3)
CPE_{dl} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)	95,0 (1,3)	82,4 (4,3)	95,0 (2,3)	154,0 (1,9)	95,0 (2,3)
α_{dl}	0,6 (0,1)	0,8 (0,1)	0,8 (0,1)	0,8 (0,2)	0,7 (0,1)
R_{tc} ($k\Omega cm^2$)	8,9 (0,6)	7,8 (0,4)	6,3 (0,2)	7,1 (0,4)	8,4 (0,8)
CPE_{corr} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)		86,0 (0,6)	60,0 (1,5)		
α_{corr}		0,8 (0,1)	0,8 (0,1)		
R_{corr} ($k\Omega cm^2$)		121 (2)	97 (1)		
$\chi^2 \times 10^4$	3,5	0,9	1,4	3,0	2,4

Fonte: Autor

R_{ct} = ataque de íons cloretos na camada de óxidos, diminuindo sua proteção e aumentando a área ativa.

α_{dl} = indicando formação de eletrodo poroso devido ao ataque pelos cloretos ao redor dos intermetálicos.

CPE_{ox} / R_{ox} = resposta dos defeitos na camada dos óxidos

CPE_{corr} / R_{corr} = processos de corrosão na matriz da liga AA2024, nas vizinhanças dos intermetálicos enriquecidos com cobre (região catódica).

Estes processos causam uma grande oscilação nos valores de R_{corr} . Os valores de CPE_{corr} aumenta devido à aceleração dos processos interfaciais e aumento da área ativa.

α_{corr} = deve diminuir de um valor de 0,8 (comportamento capacitivo) para uma resposta de processo difusivo causada pela corrosão por *pitting*.

Observa-se que os valores das resistências dos óxidos (R_{ox}) são bastante elevados na MB2024 (784 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$) e ZTA2024 (740 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$), que são maiores do que na MB7475 (545 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$) e ZTA7475 (582 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$), enquanto que na ZM apresentou o menor valor (340 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$). A relação resistência/capacitância da camada de óxido com defeitos ($R_{\text{ox}}/\text{CPE}_{\text{ox}}$) pode ser caracterizado por uma ativação eletroquímica devido aos intermetálicos (IMs), presentes no MB2024, causando uma diminuição no valor de R_{ox} do MB2024 para o MB7475 e um aumento de CPE_{ox} , da MB7475 (81 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}(\alpha^{-1})$) para o MB2024 (95 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}(\alpha^{-1})$). Esses valores do par ($R_{\text{ox}}/\text{CPE}_{\text{ox}}$) são indicativos de ativação progressiva de partículas eletroquimicamente inativas.

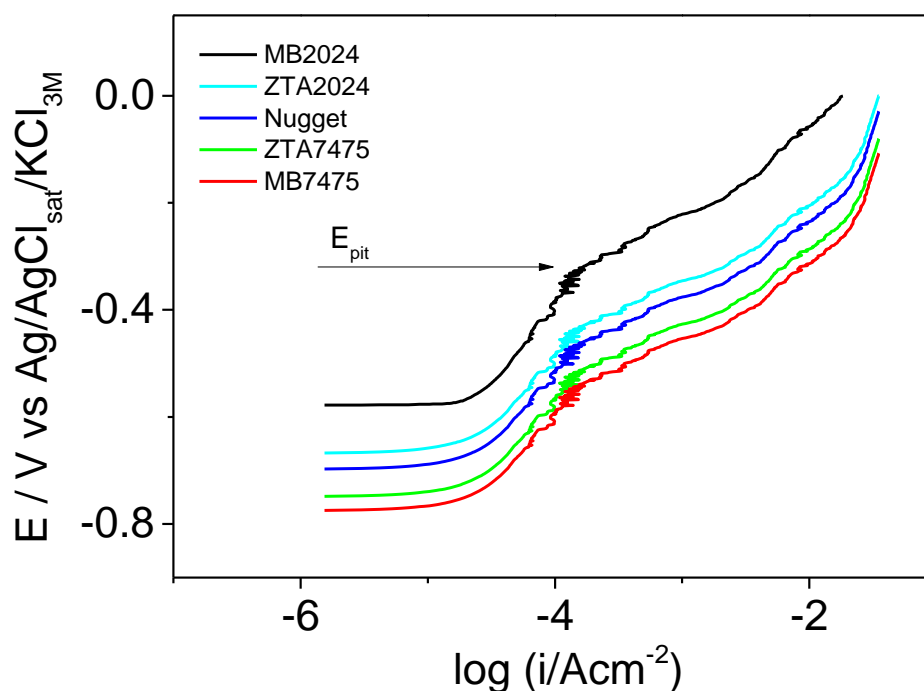
A constante $R_{\text{tc}}/\text{CPE}_{\text{dl}}$ refere-se à transferência de carga ocorrendo na interface da matriz e nos defeitos da camada de óxido, principalmente próximo dos IMs. No sentido MB2024 \rightarrow MB7475 \rightarrow ZTA2024 \rightarrow ZTA7475 \rightarrow ZM, há uma diminuição no valor de R_{ct} , que provavelmente se deve à ação dos íons cloreto em na camada de óxido, enfraquecendo sua proteção e aumentando a área ativa.

Já a constante $R_{\text{cor}}/\text{CPE}_{\text{cor}}$, está associada aos fenômenos de corrosão que ocorrem na matriz da liga, principalmente na vizinhança do IM na ZTA2024 com enriquecimento de Cu. Entretanto o R_{cor} diminui no sentido ZTA2024 \rightarrow ZM, indicando uma aceleração do processo interfacial. O valor de α_{cor} na ZM e ZTA2024 foram de 0,8 mostrando um comportamento quase capacitivo e na ZM também foi observado um comportamento difusional em baixas frequências no gráfico de Nyquist (Figura 18C), típica da corrosão de *pitting* (HUANG, V.M.W. *et al* 2007).

3.2.1.2 Polarização Potenciodinâmica

A figura 20 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na região de solda da liga AA2024/AA7475 em NaCl 10 mM. Na tabela 8 observa-se que os valores dos potenciais de *pitting* foram maiores que o potencial de circuito aberto e seguiu a mesma tendência do potencial de circuito aberto, isto é, valores mais positivos para a MB2024 e ZTA20024 e mais negativos para a MB7475.

Figura 20. Curvas de polarização da liga AA2024-T3/AA7475-T651, em NaCl 10 mM obtidas nas regiões de solda, iniciando a partir do E_{ca} . $v = 0,167 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autor

Tabela 8. Potenciais de: corrosão (E_{ca}) e *pitting* (E_{pit}) nas regiões de solda

	MB2024	ZTA2024	ZM	ZTA7475	MB7475
E_{ca} (V)	- 0,58	- 0,67	- 0,70	- 0,75	- 0,77
E_{pit} (V)	- 0,32	- 0,44	- 0,47	- 0,52	- 0,53

Fonte: Autor

3.2.1.3 Voltametria cíclica – estudo do PDM (Point Defect Model)

A teoria do PDM admite que o potencial aplicado na interface meta/filme/eletrólito ocorre devido à queda de potencial entre a interface do metal/filme e o filme/eletrólito. No PDM, prevê a existência de um estado estacionário na corrente passiva e a espessura do filme, levando a uma variação linear entre a espessura do filme no estado estacionário e o logaritmo da corrente passiva no estado estacionário com o potencial aplicado. A relação linear entre a

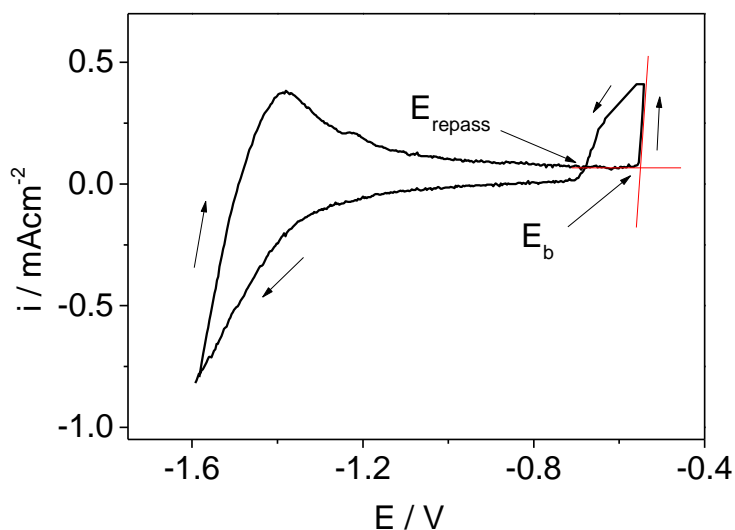
espessura do filme com o potencial aplicado implica que o campo elétrico dentro do filme independe do potencial num grande intervalo. Pelo PDM obtém-se um critério de diagnóstico empregado para determinar os defeitos cristalográficos e eletrônicos no filme semiconductor.

Para verificar o modelo de PDM foram obtidas voltametrias cíclicas [2] nas diferentes regiões da solda variando-se velocidade de varredura entre 10 e 70 mVs^{-1} e concentrações de NaCl (0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 M).

A figura 21 mostra um voltamograma obtido na MB7475 em NaCl 0,3 M cuja varredura iniciou em -1,76 V após permanecer nesse potencial durante 1 minuto e o potencial foi varrido para valores positivos até ruptura do filme passivo (*breakdown potential*), quando a corrente aumentou bruscamente.

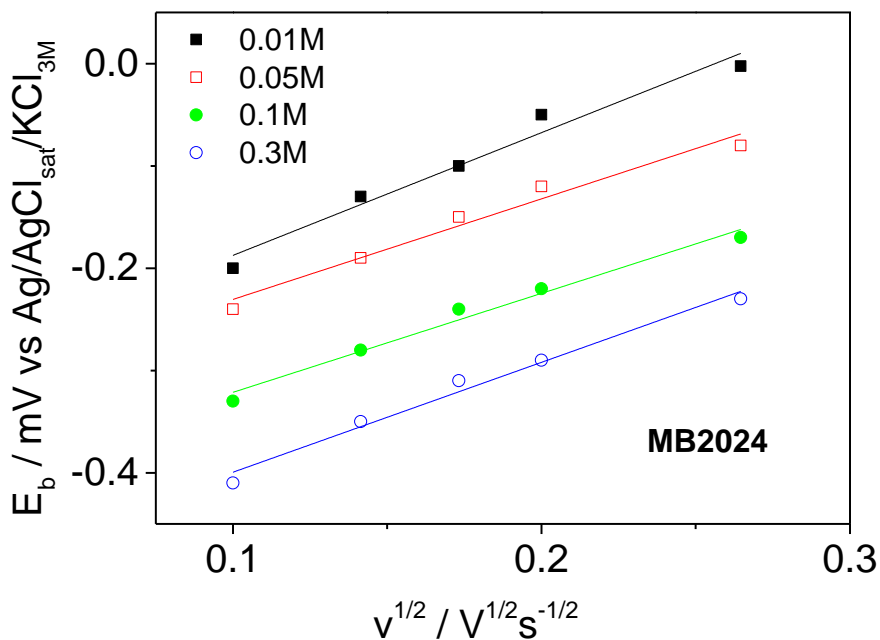
Com os valores do *breakdown potential* (E_b) foram obtidas as curvas de E_b vs. $v^{1/2}$ (figura 20) conforme o modelo PDM, para cada região de solda: MB2024, ZM e MB7475. Os valores dos coeficientes lineares e angulares para cada concentração de cloreto estão nas tabelas 9-11, respectivamente.

Figura 21. Voltamograma da liga 2024/7475 em NaCl 0,3 M. *Breakdown potential* (E_b). Potencial de repassivação (E_r). $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autor

Figura 22. E_b vs. $v^{1/2}$ da liga AA2024-T3/AA7475-T651 na região MB2024 em solução de NaCl 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 M.



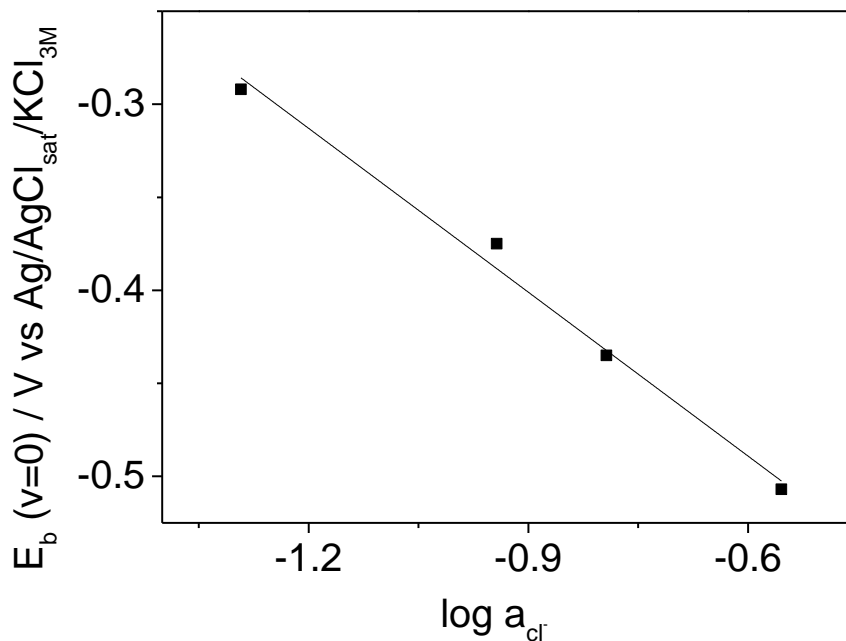
Fonte: Autor

Tabela 9. Parâmetros da análise de regressão do gráfico E_b vs. $v^{1/2}$ figura 14

[NaCl]/M	$E_b(v=0) / V/Ag/Ag/Cl_{sat}$	$\delta E_b / \delta v^{1/2} (V^{1/2} s^{-1/2})$
0,01	-0,292	0,267
0,05	-0,375	0,283
0,1	-0,435	0,374
0,3	-0,507	0,435

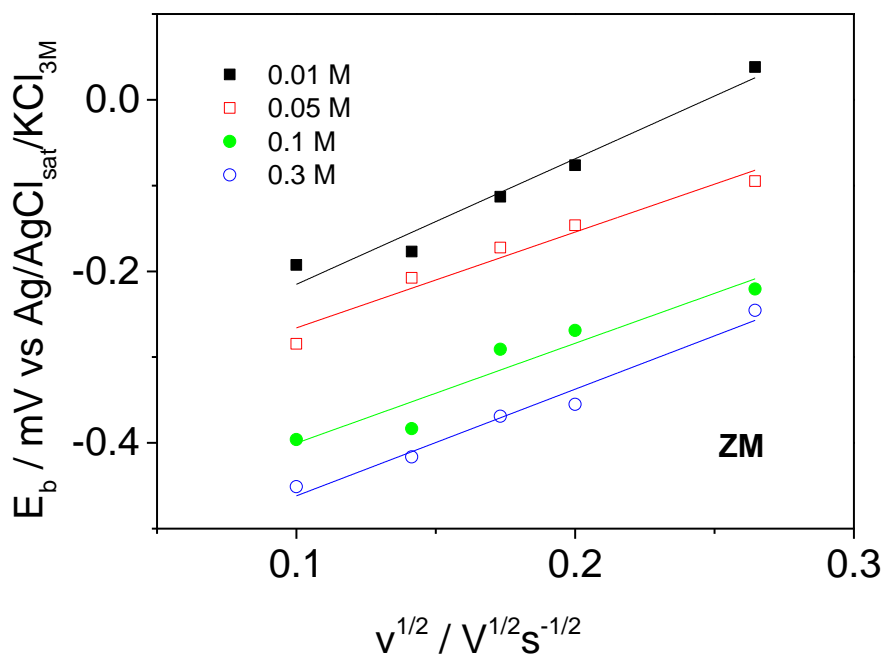
Fonte: Autor

Figura 23. Gráfico de E_b ($v=0$) em função do logaritmo da atividade de cloreto, na região MB2024.



Fonte: Autor

Figura 24. E_b vs. $v^{1/2}$ da liga AA2024-T3/AA7475-T651 na região ZM em solução de NaCl 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 M.

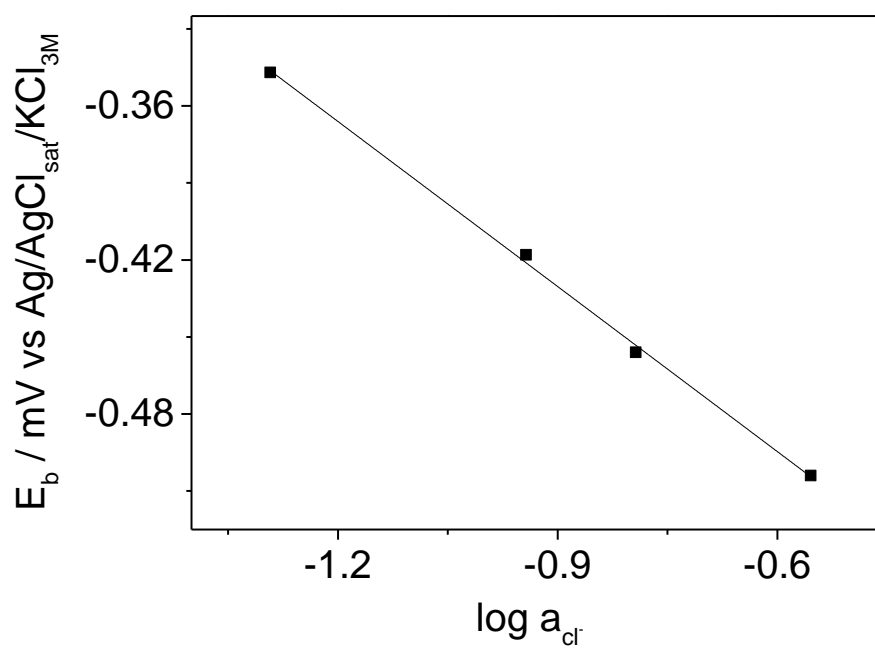


Fonte: Autor

Tabela 10. Parâmetros da análise de regressão do gráfico E_b vs. $v^{1/2}$ figura 16

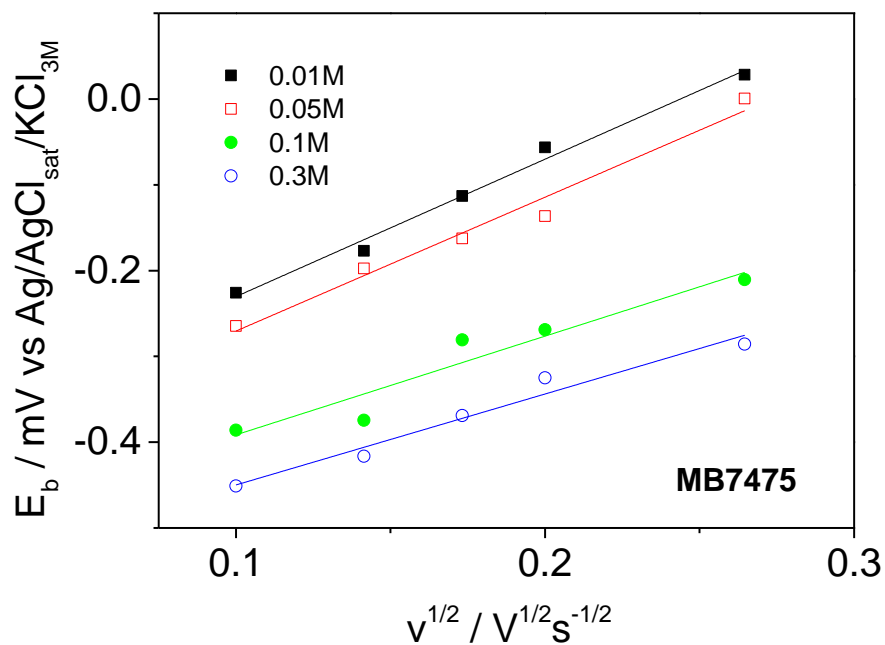
[NaCl]/M	$E_b (v=0)/$ $V/Ag/Ag/Cl_{sat}$	$\delta E_b/\delta v^{1/2}$ $(V^{1/2} s^{-1/2})$
0,01	-0,347	0,429
0,05	-0,418	0,348
0,1	-0,456	0,363
0,3	-0,504	0,211

Fonte: Autor

Figura 25. Gráfico de $E_b (v=0)$ em função do logaritmo da atividade de cloreto, na região ZM.

Fonte: Autor

Figura 26. E_b vs. $v^{1/2}$ da liga AA2024-T3/AA7475-T651 na região MB7475 em solução de NaCl 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 M.



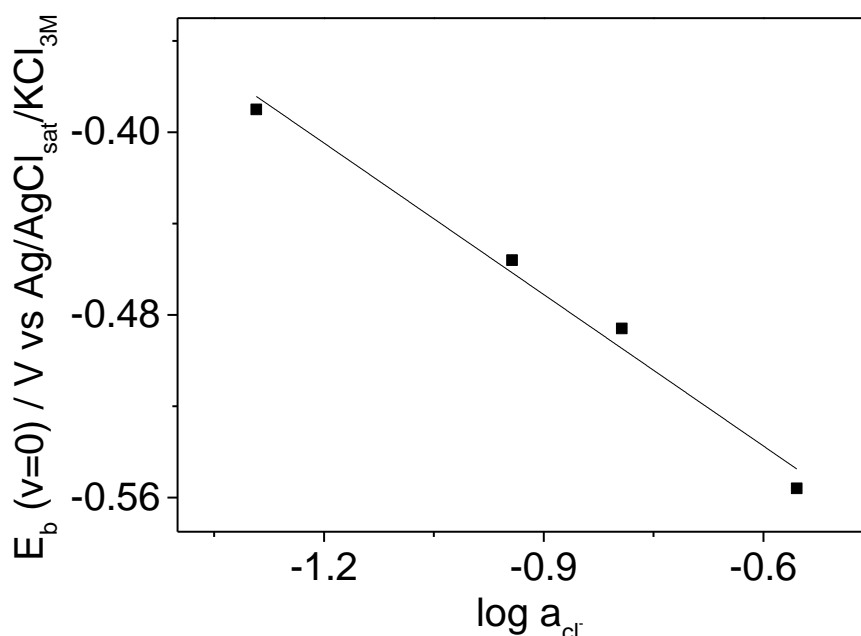
Fonte: Autor

Tabela 11. Parâmetros da análise de regressão do gráfico E_b vs. $v^{1/2}$ figura 18

[NaCl]/M	$E_b (v=0)/$ $V/Ag/Ag/Cl_{sat}$	$\delta E_b / \delta v^{1/2}$ $(V^{1/2} s^{-1/2})$
0,01	-0,390	0,506
0,05	-0,426	0,493
0,1	-0,506	0,363
0,3	-0,556	0,335

Fonte: Autor

Figura 27. Gráfico de E_b ($v=0$) em função do logaritmo da atividade de cloreto, na região MB7475.



Fonte: Autor

Foi observada uma variação linear entre E_b e $v^{1/2}$ todas as regiões (MB2024, ZM e MB7475), como previsto pela equação 3 previsto no modelo PDM. Os gráficos de E_b ($v=0$) vs. $\log a_{\text{Cl}^-}$ nas figuras 15, 17 e 19 apresentaram coeficientes lineares de: - 0,623; - 0,670 e - 0,665 V vs. Ag/AgCl_{sat} nas regiões MB2024, ZM e MB7475, respectivamente. Foram calculados os coeficientes angulares α para as regiões MB2024, ZM e MB7475 que apresentaram valores entre 0,13 e 0,22; 0,14 e 0,28; 0,12 e 0,18 respectivamente. Com a média do valor da corrente de estado estacionário de $400 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $\chi = 3$, da equação 5 temos os valores de: $0,79 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para J_{ca} MB2024, $0,83 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para J_{ca} ZM, e $0,97 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para J_{ca} MB7475. Portanto a relação $\xi/J_m = 2,89$ implica que $J_m \gg J_{\text{ca}}$ e $J_{\text{ca}} \leq 3 \cdot 10^{15}$ vacâncias de cátions cm^{-2} que representa uma boa concordância (FONSECA, I.T.E. 2002; KAMRUNNAHAR, 2005).

3.2.1.4 Análise das curvas de Mott-Schottky

A natureza do filme passivo formado nos metais e suas ligas é um dos fatores determinantes do comportamento desses materiais metálicos frente à corrosão.

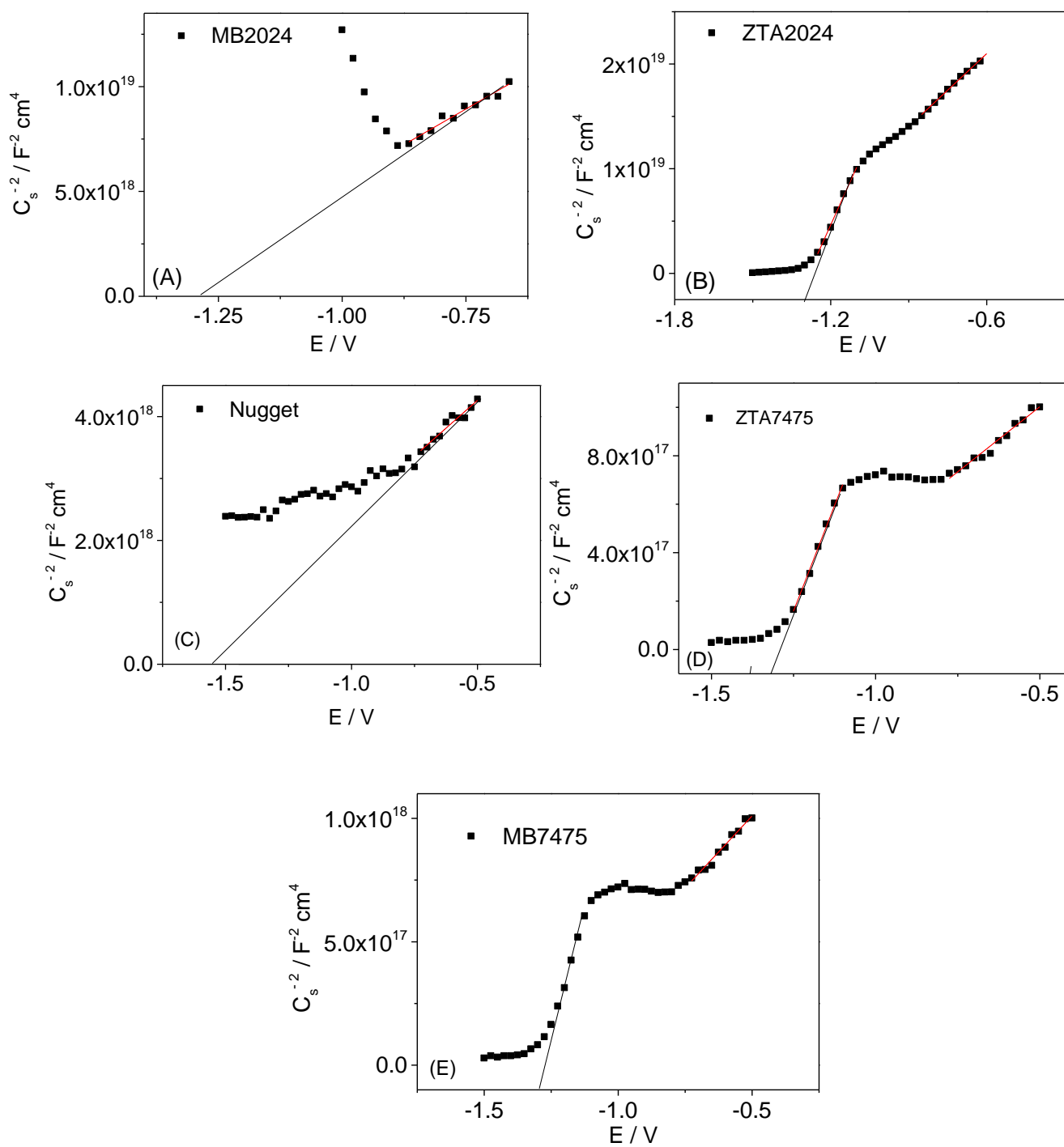
No alumínio e suas ligas existe uma correlação entre as propriedades semicondutoras do filme de óxido e a resistência à corrosão, como a dependência do potencial de *pitting* com o potencial de banda plana (E_{FB}) que é equivalente ao potencial de carga zero do óxido (LEVINE, 2008). O filme de óxidos sobre o alumínio e suas ligas se comportam como um semicondutor do tipo **n**.

De acordo com a teoria de Mott-Schottky, a capacitância da carga espacial (C_{sc}) de um semicondutor do tipo **n** é dada pela equação:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_D A^2} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right)$$

sendo **A**, área do eletrodo, ϵ_0 , a permissividade no vácuo ($8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), ϵ é a constante dielétrica do óxido de Al ($\epsilon = 10$), **q** é a carga do elétron ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), **E** é o potencial aplicado e o termo $k_B T/q \approx 25.7 \text{ mV}$, a 25 °C. O número de doadores foi estimado a partir do coeficiente angular da curva $C^{-2}_{sc} = f(E)$ enquanto o potencial de banda plana, E_{FB} foi obtido do coeficiente linear.

Figura 28. Curvas de Mott-Schottky nas regiões de solda (A) MB2024, (B) ZTA2024, (C) ZM, (D) ZTA7475 e (E) MB7475 em NaCl 10 mM.



Fonte: Autor

Nos gráficos de Mott-Schottky, observa-se que na curva MB2024, em potenciais abaixo de -1,0 V, o coeficiente angular é negativo, característico de um semicondutor do tipo p , provavelmente, devido à substituição parcial dos íons Al^{3+} no filme de óxido de Al, por Cu^{2+} , criando um interstício. Nas demais amostras de MB7475 e afetadas pelo calor como a ZTA2024 e ZTA7475 não foi observado o comportamento de semicondutor do tipo p , apenas a curva característica de semicondutor do tipo n , com coeficiente angular positivo.

A diminuição de N_D pode ser atribuída ao aumento da espessura do filme. A substituição do Al^{3+} por Al^{2+} ou Mg^{2+} pode liberar elétrons que recombina com um buraco, diminuindo a concentração dos portadores de carga.

A superfície do alumínio coberto com um filme de óxido tem um ponto isoelétrico de 9.5 e, portanto, quando imersa numa solução de $pH = 9,5$, isento de ânions especificamente adsorvidos como os íons cloretos, resulta num potencial de banda plana, E_{FB} , equivalente ao potencial de carga zero (DAVIS, 1997).

Entretanto, na presença de cloretos, se ocorrer corrosão por *pitting*, o potencial do eletrodo se desloca para valores mais positivos até os cloretos se adsorver e penetrar no filme do óxido de alumínio, atingindo o potencial crítico de *pitting*. Neste caso, o potencial de *pitting*, deve ser mais positivo que o potencial de banda plana. A incorporação dos cloretos no filme passivo pode causar ruptura do filme de óxido de alumínio e substituir o oxigênio presente no filme como OH^- ou O^{2-} . O aumento da quantidade de cloretos no filme passivo aumenta com o potencial, causando uma diminuição na condutividade do filme passivo em potenciais abaixo do E_{pit} (MODIANO, 2004).

Na MB2024 e ZTA2024 os potenciais de banda plana (E_{FB}) são mais positivos do que na MB7475, indicando maior tendência à formação de *pitting* nas ligas AA2024, devido à presença de intermetálicos de cobre conforme visto na micrografia SEM, Figura 28A/28B. Nas zonas afetadas pelo calor de mistura não houve variação significativa no valor de E_{FB} (DAVIS, 1997).

Na tabela 12 observa-se que o número de portadores de carga (N_D) na MB2024 é menor do que na ZTA2024, ZTA7475 e MB7475. Como o filme passivo formado sobre o Al é do tipo n , o transporte de carga neste filme pode ser atribuído às vacâncias de oxigênio. A incorporação de cloretos nestas vacâncias, nos sítios do filme, impede o movimento destas vacâncias, resultando em filmes

mais resistivos, diminuindo a condutividade na camada da carga espacial (DAVIS,1997).

Tabela 12. Número de portadores (N_D) e potencial de banda plana (E_{FB}), nas regiões da solda FSW

	MB2024	ZTA2024	ZM	ZTA7475	MB7475
$N_D/10^{19}$ donor cm^{-3}	2.5	5.5	2.9	3.5	6.1
E_{FB} / V	- 1.28	- 1.29	- 1.30	- 1.32	- 1.73

Fonte: Autor

3.2.2 Análise de ruído eletroquímico (ENA)

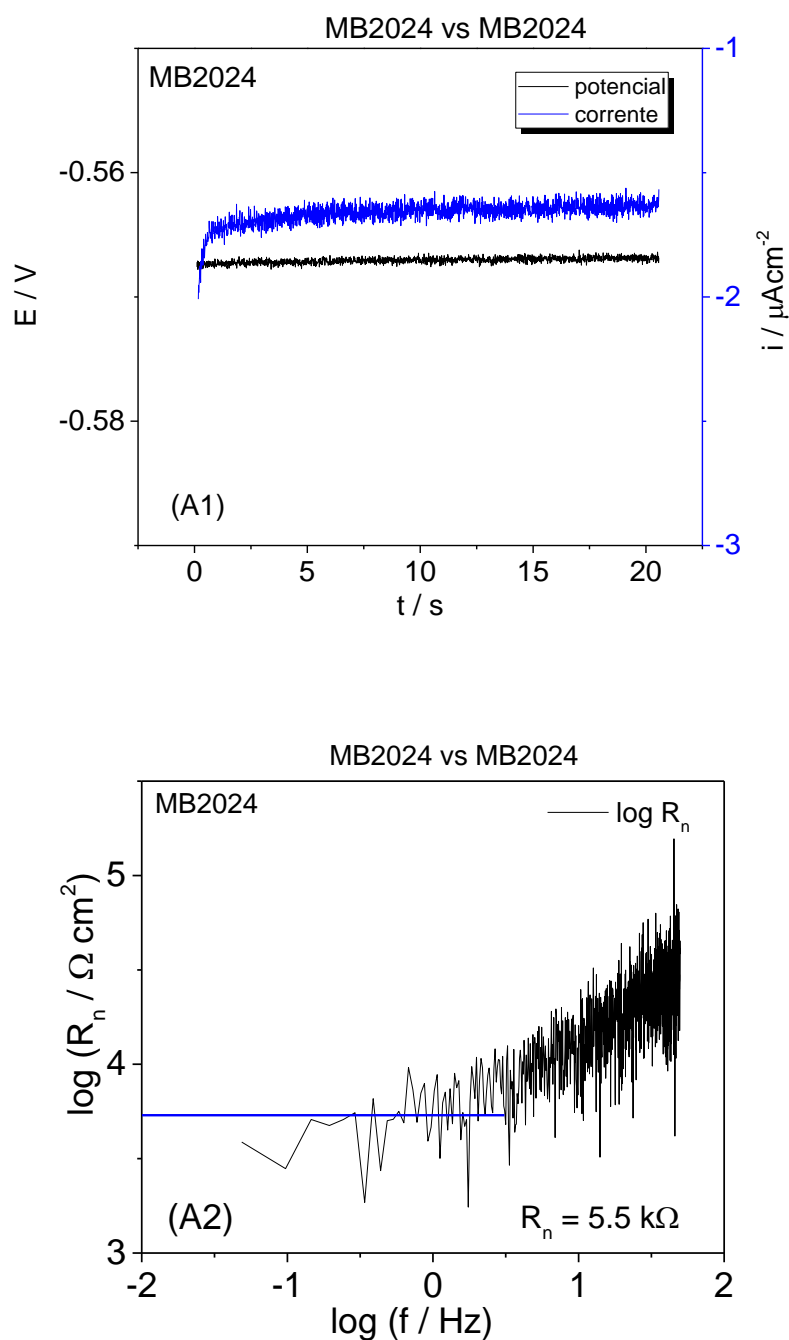
Os valores de potencial e corrente do ruído eletroquímico (Figura 29-A1) para eletrodos similares foram obtidos na minicélula com dois eletrodos de trabalho e um eletrodo de referência. No caso de eletrodos de trabalho dissimilares (Figura 30-B1 e B2) a corrente do ruído eletroquímico é a mesma entre os dois eletrodos, mas foi necessário o emprego de dois eletrodos de referência porque os potenciais dos eletrodos dissimilares são diferentes. A corrente entre os dois eletrodos de trabalho foi medida no modo ZRA (zero resistance ammeter).

Antes do cálculo dos valores de R_{sn} é necessário um tratamento prévio, tanto no domínio do tempo e da frequência, para remover a tendência de corrente contínua (DC Trend). Nos gráficos obtidos no domínio do tempo observa-se uma tendência devido ao potencial e a corrente contínua, cuja curva tende a assumir uma variação linear. Este comportamento pode comprometer a análise dos resultados de ruído eletroquímico. Subtraindo dos dados originais este deslocamento linear, restará apenas o ruído eletroquímico dos eletrodos. A tendência linear pode ser removida aplicando a regressão linear na parte linear da curva restando apenas os valores do ruído de potencial e de corrente.

Aplicando a Transformada Rápida de Fourier (FFT) nos valores de corrente e de potencial do ruído eletroquímico obteve-se os respectivos PSD

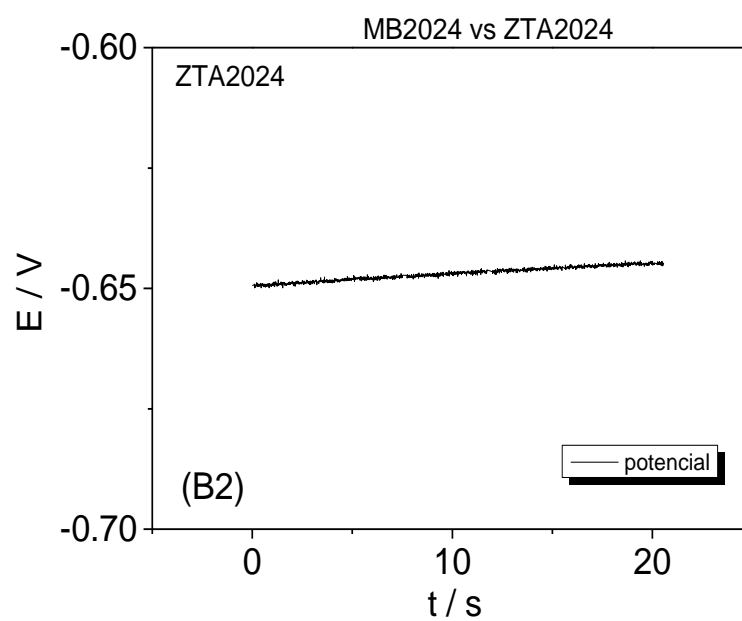
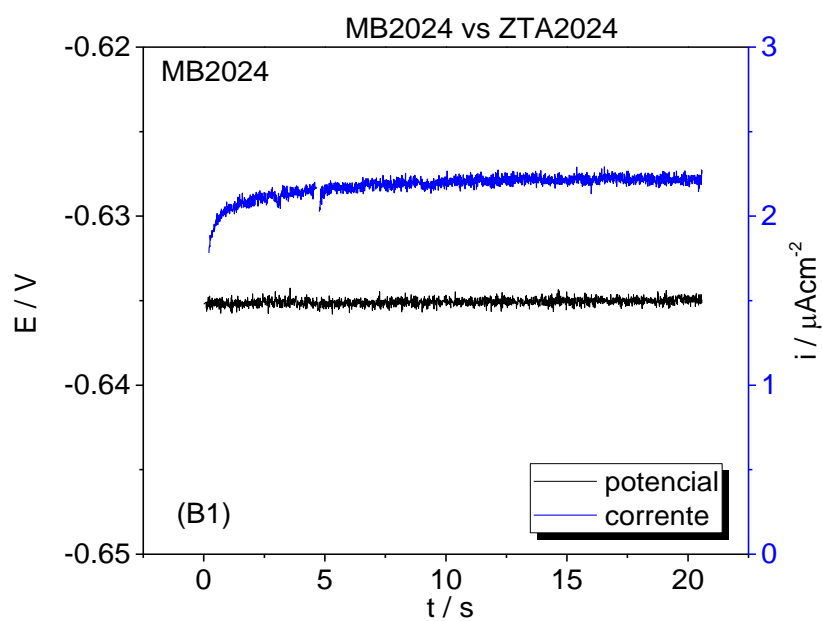
(Power Spectral Density) de corrente e de potencial, cuja relação fornece o valor de R_n (Figuras 21-A2 e 22-B3).

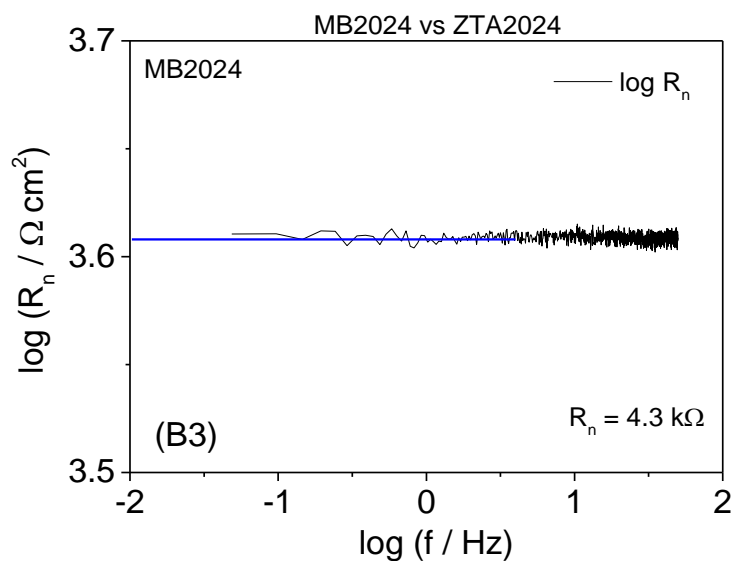
Figura 29. (A1) Variação da corrente e do potencial do ruído eletroquímico em função do tempo para eletrodos similares da região da MB2024. (A2) Variação do PSD (Power Spectral Density) da resistência do ruído (R_n).



Fonte: Autor

Figura 30. (B1) Variação do ruído eletroquímico da corrente e do potencial da MB2024 para eletrodos dissimilares MB2024 e ZTA2024. (B2) Variação do ruído eletroquímico do potencial da ZTA2024 (B3) Variação do PSD (Power Spectral Density) da resistência do ruído (R_n).





Fonte: Autor

Na tabela 13 encontram-se os valores médios de corrente e potenciais para as regiões MB2024, ZTA2024, ZM e na tabela 14 para as regiões ZTA7475 e MB7475 com seus respectivos desvios de corrente e potenciais (dos eletrodos similares e dissimilares). Com os resultados dessa tabela obteve-se os gráficos de R_n (APÊNDICE) onde foram reunidos e comparados (Figura 31) para todas as combinações entre os pares de eletrodos.

Tabela 13. Valores de potencial e corrente para o eletrodo W1 e potencial para o eletrodo W2, obtidos nas medidas de ENA nas regiões: MB2024, ZTA2024 e ZM

WE1 \ WE2	MB2024				ZTA2024				ZM								
	V	/	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V	V	/	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V	V	/	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V					
MB2024	$(-0,570 \pm 0,002)$		$(-1,70 \pm 0,04)$		$(-0,642 \pm 0,002)$		$(-2,23 \pm 0,06)$		$(-0,652 \pm 0,001)$		$(-0,743 \pm 0,007)$		$(-3,82 \pm 0,02)$		$(-0,764 \pm 0,005)$		
ZTA2024	$(-0,622 \pm 0,003)$		$(-2,20 \pm 0,03)$		$(-0,611 \pm 0,003)$		$(-0,643 \pm 0,004)$		$(-1,81 \pm 0,05)$		$(-0,763 \pm 0,003)$		$(-4,01 \pm 0,04)$		$(-0,772 \pm 0,002)$		
ZM	$(-0,641 \pm 0,004)$		$(-2,55 \pm 0,05)$		$(-0,653 \pm 0,001)$		$(-0,661 \pm 0,005)$		$(-2,42 \pm 0,02)$		$(-0,652 \pm 0,004)$		$(-0,793 \pm 0,002)$		$(-3,4 \pm 0,1)$		
ZTA7475	$(-0,664 \pm 0,003)$		$(-2,51 \pm 0,06)$		$(-0,631 \pm 0,003)$		$(-0,711 \pm 0,003)$		$(-3,63 \pm 0,14)$		$(-0,664 \pm 0,003)$		$(-0,782 \pm 0,001)$		$(-3,52 \pm 0,08)$		$(-0,781 \pm 0,003)$
MB7475	$(-0,613 \pm 0,007)$		$(-4,5 \pm 1,3)$		$(-0,602 \pm 0,004)$		$(-0,692 \pm 0,001)$		$(-5,3 \pm 1,2)$		$(-0,673 \pm 0,004)$		$(-0,771 \pm 0,004)$		$(-4,31 \pm 0,06)$		$(-0,782 \pm 0,004)$

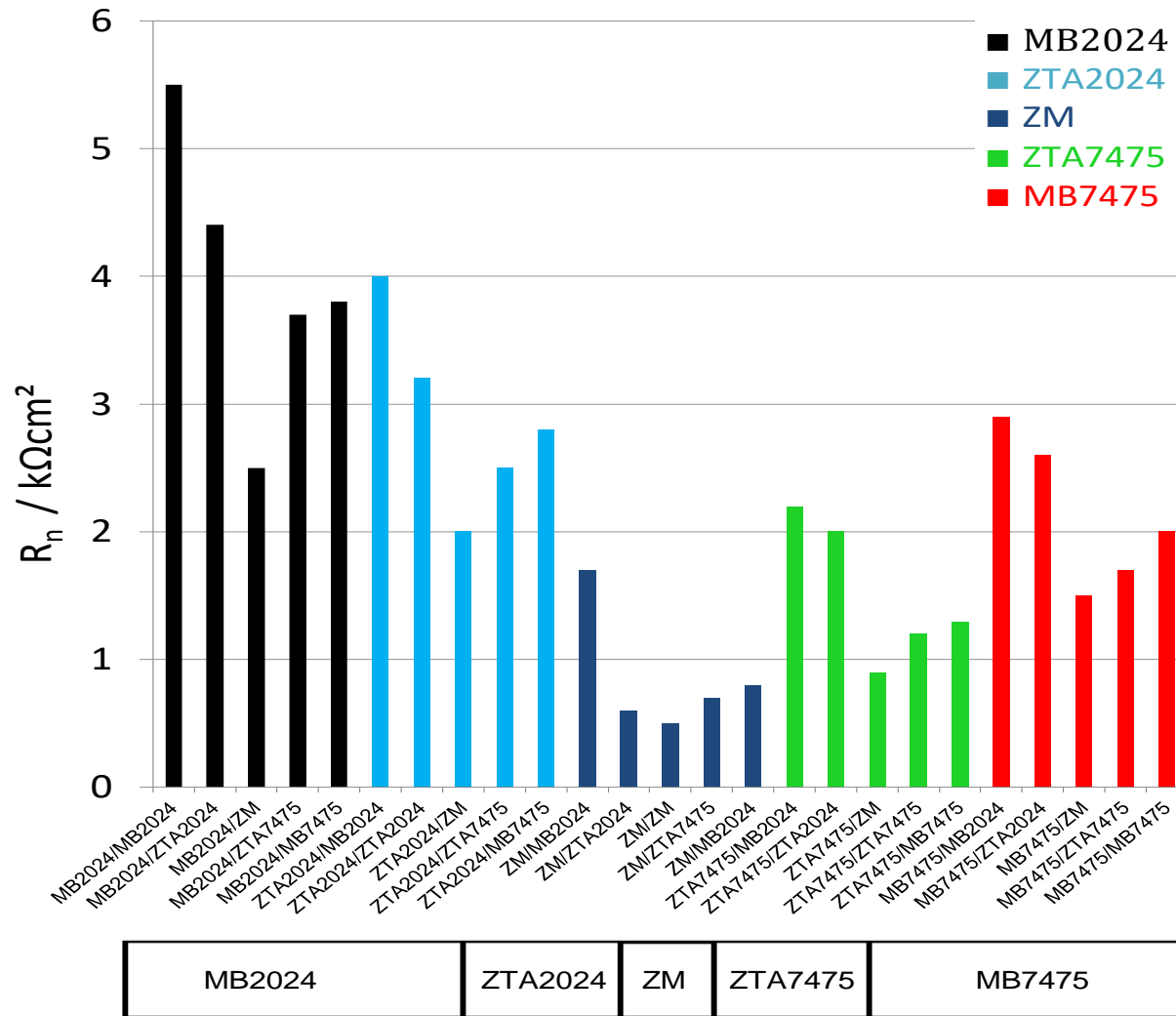
Fonte: Autor

Tabela 14. Valores de potencial e corrente para o eletrodo W1 e potencial para o eletrodo W2, obtidos nas medidas de ENA nas regiões: ZTA7475 e MB7475

WE1 \ WE2	ZTA7475				MB7475						
	V	/	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V	V	/	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V			
MB2024	$(-0,730 \pm 0,001)$		$(-0,23 \pm 0,03)$		$(-0,703 \pm 0,003)$		$(-0,713 \pm 0,004)$		$(-2,92 \pm 0,09)$		$(-0,661 \pm 0,003)$
ZTA2024	$(-0,662 \pm 0,004)$		$(-3,3 \pm 0,05)$		$(-0,732 \pm 0,004)$		$(-0,752 \pm 0,003)$		$(-3,4 \pm 0,2)$		$(-0,713 \pm 0,005)$
ZM	$(-0,741 \pm 0,002)$		$(-3,2 \pm 0,3)$		$(-0,703 \pm 0,005)$		$(-0,751 \pm 0,002)$		$(-2,92 \pm 0,02)$		$(-0,723 \pm 0,003)$
ZTA7475	$(-0,753 \pm 0,004)$		$(-4,0 \pm 0,2)$				$(-0,724 \pm 0,002)$		$(-3,83 \pm 0,08)$		$(-0,684 \pm 0,004)$
MB7475	$(-0,742 \pm 0,005)$		$(-3,31 \pm 0,04)$		$(-0,732 \pm 0,004)$		$(-0,72 \pm 0,01)$		$(-4,33 \pm 0,05)$		

Fonte: Autor

Figura 31. Valores das resistências de ruído R_n , para as regiões de solda: MB2024, ZTA2024, ZM, ZTA7475 e MB7475



Fonte: Autor

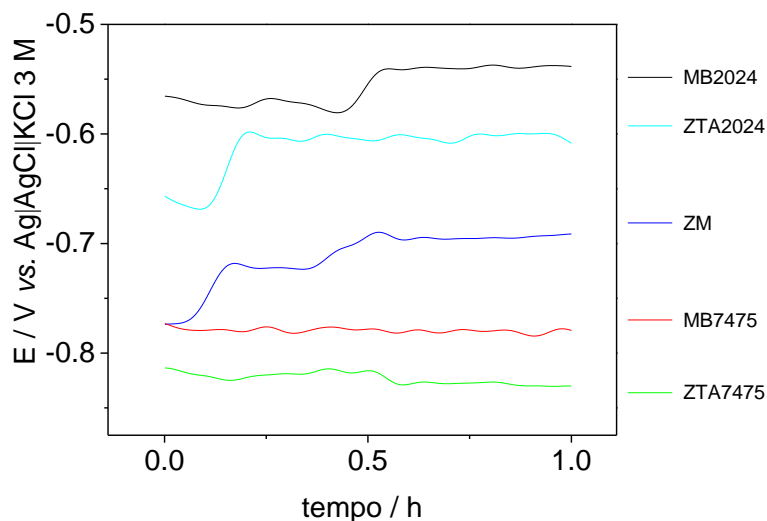
Analisando as tabelas 13,14 e a Figura 31 observa-se que os eletrodos MB2024/MB2024 apresentaram os maiores valores de R_n ($5,5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$). Combinando o eletrodo MB2024, cujo potencial ($- 0,57 \text{ V}$) é maior que o ZTA2024 ($- 0,64 \text{ V}$), houve diminuição no valor de R_n . Com o par MB2024/ZM o valor de R_n diminuiu ainda mais para cerca de $2,5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, já que o potencial da ZM é $- 0,76 \text{ V}$.

Foi observado que à medida que se combina um eletrodo que não é afetado pelo calor de solda tanto a região MB2024 como a MB7475 com uma região afetada pelo calor o valor da resistência diminui, e segue diminuindo a medida que se aproxima das zonas com maior aumento de temperatura no processo de solda, na sequência $\text{MB} > \text{ZTA} > \text{ZM}$. Além da influência da temperatura na região foi observado que houve valores menores de R_n nas regiões que são compostas por intermetálicos menos nobres, como das regiões da liga AA7475, MB7475 e ZTA7475. Na seguinte ordem: $\text{MB7475} > \text{ZTA7475} > \text{ZM}$. Os menores valores de R_n foram observados para o par ZM/ZM, devido ao potencial ser bastante negativo, em torno de $- 0,80 \text{ V}$.

3.2.3 Microcélula eletroquímica

A figura 32 mostra os valores dos potenciais de circuito aberto na MB, ZTA e ZM. Observa-se na MB7475 que contém maiores teores de Zn o potencial é um pouco mais positivo ($E = - 0,77 \text{ V}$) que na ZTA7475 ($E = - 0,83 \text{ V}$). Enquanto que na MB2024, com maiores teores de Cu, o potencial se desloca para valores muito mais positivos ($E = - 0,54\text{V}$) e se desloca para valores mais negativos ($E = - 0,60 \text{ V}$) na ZTA2024. Portanto, observou-se que na ZTA7475 ou ZTA2024, seus respectivos potenciais são mais negativos do que seus respectivos metais base. Já na Zona de Mistura entre as regiões ZTA 7475 e ZTA2024 o potencial apresentou valor intermediário de $E = - 0,69 \text{ V}$, em relação às ligas AA2024 e AA7475 (BUCHHEIT, 2000).

Figura 32. Potenciais de circuito aberto em solução de NaCl 1 mM + Na₂SO₄ 0,1 M da liga AA2024-T3/AA7475-T651 nas regiões MB2024, ZTA2024, ZM, ZTA7475 e MB7475.

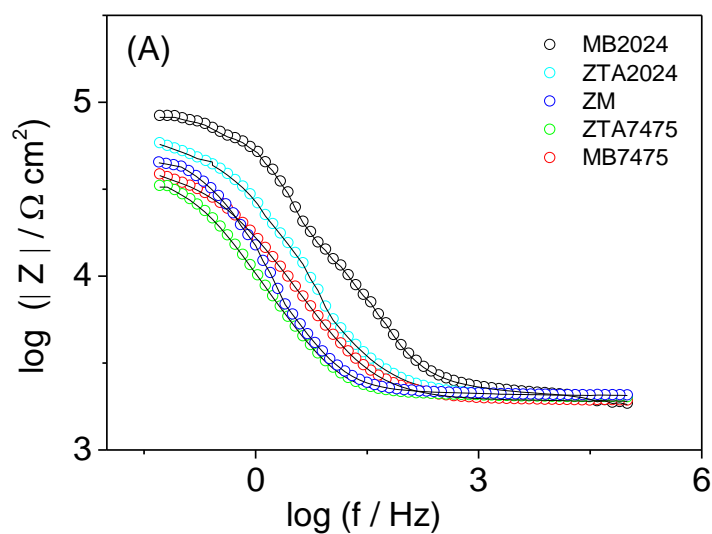


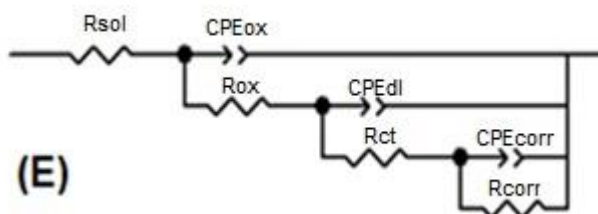
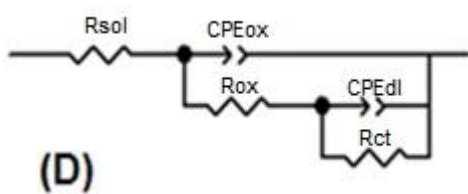
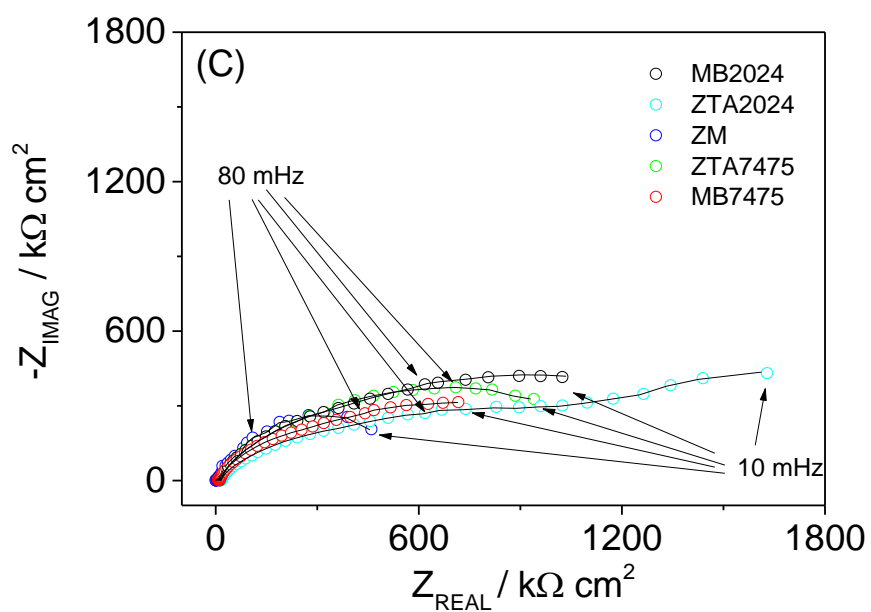
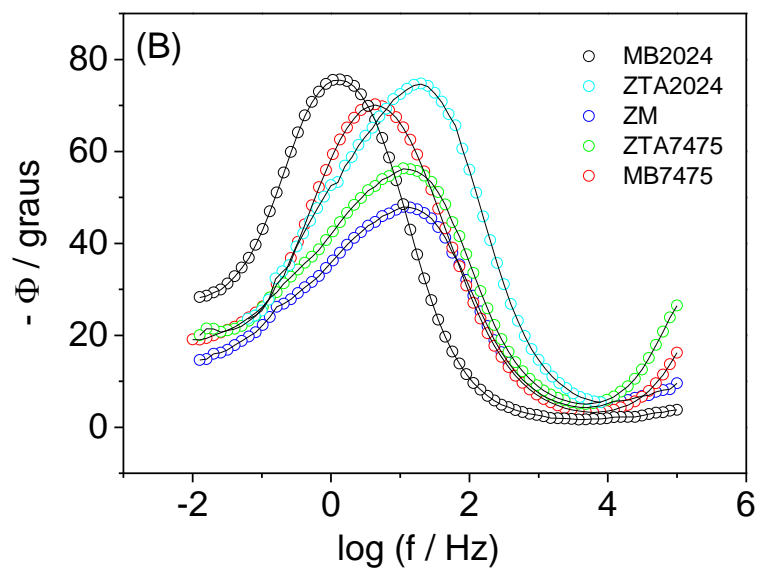
Fonte: Autor

3.2.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS

A figura 33 mostra os espectros de EIS para a liga AA2024/AA7475 e os parâmetros de corrosão podem ser visualizados na tabela 15.

Figura 33. Diagramas de EIS. Experimental (o) e ajustado pelo ZView (—). (A) Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ e (B) Bode Φ vs. $\log f$, (C) diagrama de Nyquist, circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados de EIS para (D) MB2024, ZTA7475, MB7475, ZTA2024 e (E) ZM em NaCl 10 mM.





Fonte: Autor

Tabela 15. Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura, para a liga AA2024-T3/AA7475-T651, em NaCl 10 mM. Os erros percentuais estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Região	MB2024	ZTA2024	ZM	ZTA7475	MB7475
CPE_{ox} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)	71,0 (0,1)	63,7 (2,1)	23,7 (0,4)	49,0 (0,4)	56 (2)
α_{ox}	0,84 (0,2)	0,87 (0,2)	0,92 (0,1)	0,90 (0,2)	0,89 (0,1)
R_{ox} ($k\Omega cm^2$)	653,0 (0,8)	614,0 (2,3)	453,0 (0,7)	578,0 (0,2)	479,0 (1,7)
CPE_{dl} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)	75,0 (0,3)	78,1 (2,4)	89,0 (0,3)	81,0 (1,9)	86,0 (2,3)
α_{dl}	0,71 (0,6)	0,57 (0,2)	0,64 (0,9)	0,61 (0,1)	0,68 (0,2)
R_{ct} ($k\Omega cm^2$)	9,2 (2)	7,8 (0,4)	1,7 (0,6)	6,1 (0,5)	6,5 (0,3)
CPE_{cor} ($\mu Fcm^{-2} s^{(\alpha-1)}$)		72,0 (0,3)	57,0 (0,9)	63,0 (2,6)	67,0 (2,1)
α_{cor}		0,67 (0,1)	0,79 (0,2)	0,77 (0,3)	0,81 (0,1)
R_{cor} ($k\Omega cm^2$)		98,0 (2,1)	62,0 (0,8)	74,0 (1,4)	82,0 (3,1)
$\chi^2 \times 10^4$	2,1	0,71	1,6	1,8	2,9

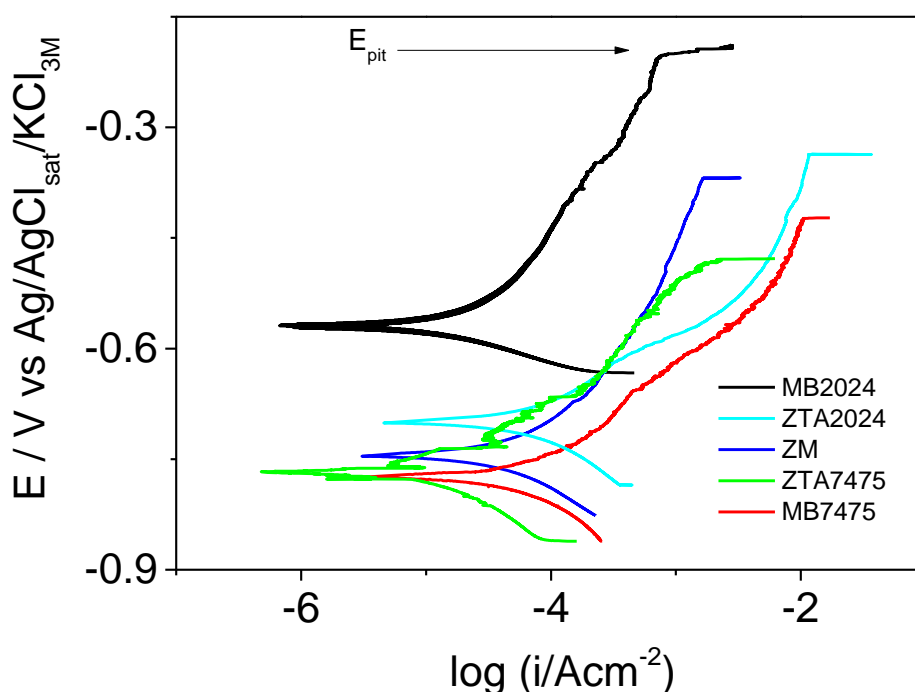
Fonte: Autor

O diagrama de Nyquist (Figura 33C) das diferentes zonas da solda mostram um arco capacitivo achatado que para o óxido de alumínio pode ser analisado pela capacitância do filme de óxido formado sobre o metal e a capacitância da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência da transferência de carga R_{ct} . A Tabela 14 mostra que os maiores valores da resistência do óxido (R_{ox}) e transferência de carga foram obtidas para a MB2024 e ZTA2024 e as menores na ZM. Para a ZTA7475 e MB7475 os valores de R_{ct} e R_{ox} foram um pouco menores que na MB2024 e na ZTA2024. Para todas as zonas o valor do CPE_{dl} relacionado com a dupla camada elétrica não variou muito, indicando que não houve grandes variações na área de superfície. Contudo, a CPE_{ox} foi a mais baixa na região da ZM, indicando uma região pouco rugosa. Com exceção da MB2024 foi necessário introduzir no circuito equivalente R_{cor} , devido a corrosão na matriz da liga. Sendo que na ZM apresentou o menor valor de resistência. Devido ao IM da fase S conter Cu a zona próxima da MB2024 apresenta comportamento catódico enquanto na zona próxima à MB7475 é anódica, devido a dissolução do Zn (ABREU *et al.*, 2017).

3.2.3.2 Polarização Potenciodinâmica

A partir das curvas de polarização da MB2024, ZTA2024, ZM, ZTA7475 e MB7475 (figura 34) foram obtidos os parâmetros como potencial de corrosão, potencial de *pitting* e densidade de corrente de corrosão (tabela 16).

Figura 34. Curvas de polarização da liga AA2024-T3/AA7475-T651, em NaCl 10 mM obtidas nas regiões de solda, iniciando a partir de - 50 mV/ E_{ca} . $v = 0,167$ mVs⁻¹.



Fonte: Autor

Tabela 16. Potenciais de: corrosão (E_{ca}) e *pitting* (E_{pit}) nas regiões de solda

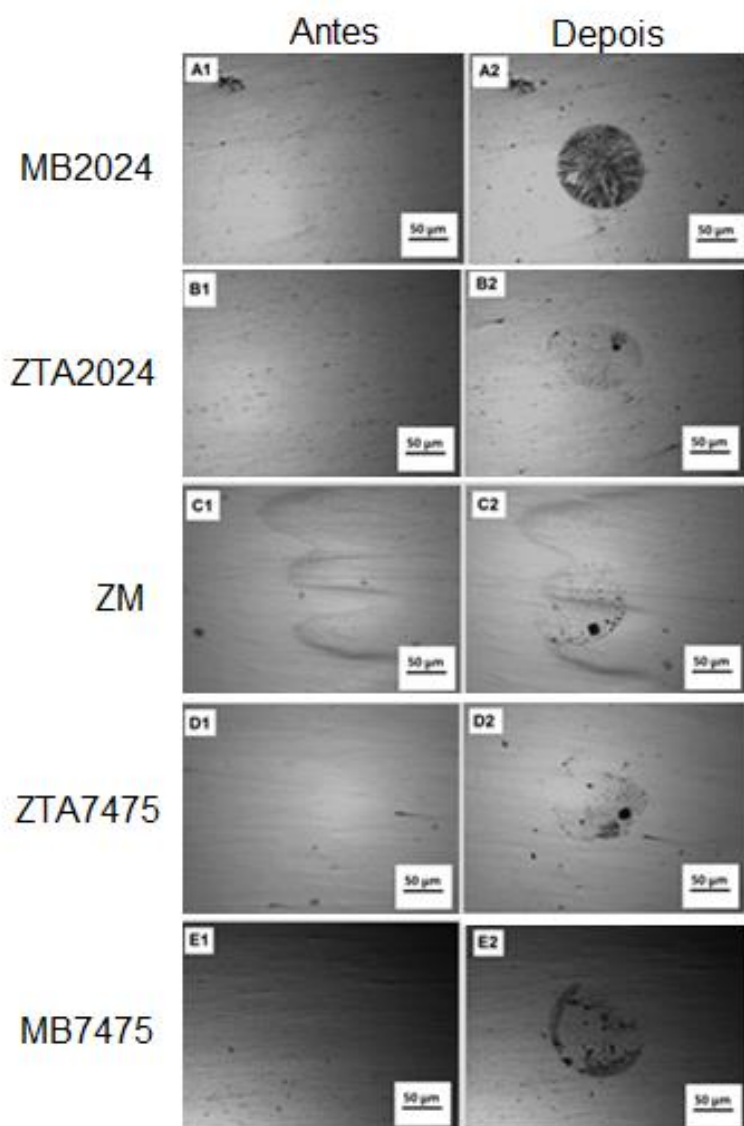
	MB2024	ZTA2024	ZM	ZTA7475	MB7475
E_{ca} (V)	- 0,58	- 0,63	- 0,75	- 0,72	- 0,69
E_{pit} (V)	- 0,20	- 0,33	- 0,37	- 0,48	- 0,42

Fonte: Autor

O potencial de corrosão da MB2024 ($E_{corr} = - 0,58$ V) é um pouco mais positivo do que da ZTA2024 (- 0,63V), mas a diferença entre os potenciais de *pitting* é da ordem de -0,13 V para a ZTA2024. Essas regiões apresentam

intermetálicos de Al_2CuMg . Já na ZM o potencial decresceu para valores mais negativos, tanto no $E_{\text{pit}} = -0,37 \text{ V}$ como no $E_{\text{corr}} = -0,75 \text{ V}$. A ZM é a região mais anódica entre as diferentes zonas, porque apresentam dispersóides em menor quantidade e precipitados intragranulares da fase $\text{S}'(\text{S})$. As regiões da ZTA7475 e MB7475 apresentam os menores potenciais tanto de E_{corr} como E_{pit} devido a presença de intermetálico de MgZn_2 , cujo $E_{\text{corr}} \approx -1,0 \text{ V}$. A Figura 35 mostra as MO antes e após as medidas de polarização potenciodinâmicas.

Figura 35. Micrografias óticas obtidas antes e após as medidas de curvas de polarização nas diferentes regiões da solda nas regiões: MB2024 (A2), ZTA2024 (B2), ZM (C2), ZTA7475(D2), MB7475(E2) magnificação de 40X.



Fonte: Autor

As micrografias óticas obtidas após a polarização, mostram que na MB2024 apesar de possuir E_{pit} mais positivo em relação as outras zonas apresentou corrosão bastante acentuada (Figura 35 A1-A2), provavelmente devido ao Cu presente na fase S pelo seu comportamento catódico em relação a matriz promove a dissolução de Mg nas redondezas do intermetálico. Um ataque menos pronunciado foi observado na ZTA2024 (Figura 35 B1-B2) porque possui menos partículas do intermetálico da fase S. Na ZM (Figura 35 C1-C2) devido a sua grande heterogeneidade com mistura de várias fases não foi observado corrosão significativa tendo a formação de *pitting* em uma região bem localizada. A região ZTA7475 (Figura 35 D1-D2) apresentou maior incidência de corrosão por pitting em relação a ZTA2024, pois possui intermetálicos de Zn com características anódicas. E a região MB7475 (Figura 35 E1-E2) apresentou uma menor corrosão em relação à região MB2024, possivelmente devido ao par galvânico que se forma na liga MB2024 entre os intermetálicos de Cu da fase S, e a matriz sendo esses mais catódicos que os intermetálicos da fase η presentes na região MB7475, formando então mais óxidos em sua superfície em relação a região MB7475.

5. CONCLUSÕES

Nas medidas de microdureza, a ZM e as demais zonas afetadas pelo calor apresentaram menores valores em relação aos seus metais base, demonstrando que onde há maior densidade de calor menor é a dureza da região. E a MB7475 um ligeiro aumento em relação a MB2024, devido à composição de seus elementos de liga, conforme descrito anteriormente na literatura.

Os resultados de ENA para diferentes combinações de eletrodos mostraram que a resistência do ruído eletroquímico em alguns casos é similar à resistência de polarização, mas obtido em condições de circuito aberto e, portanto com mínima perturbação dos eletrodos.

Os resultados eletroquímicos (E_{ca} , EIS, PP, PDM, Mott-Schottky e ENA) mostraram que, comportamento de corrosão da liga AA2024-T3/AA7475-T651 é dominado pela atividade eletroquímica dentro dos IMs. A resposta das curvas de polarização mostram um comportamento semelhante onde as regiões com intermetálicos de cobre (MB2024 e ZTA2024) apresentaram caráter mais nobre em relação às regiões (MB7475 e ZTA7475) com IMs de Zn e Mg. E a ZM um caráter intermediário onde pode ser visto o mesmo comportamento nas imagens de MO e SEM/EDS.

Os diagramas EIS revelaram às características dos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo, particularmente as mudanças na resposta da camada de óxido devido à corrosão dos IMs presentes na liga AA2024-T3/AA7475-T651, mostrando que a ZM uma resistência a corrosão bem menor em relação as demais regiões.

Em ambas as escalas (milimétrica e micrométrica), as técnicas eletroquímicas mostraram resultados semelhantes onde às regiões que contém Cu (MB2024 e ZTA2024) apresentaram comportamento catódico em relação às regiões compostas majoritariamente por Zn (MB7475 e ZTA7475) e também a região mais afetada pelo calor (ZM) que apresentou o caráter mais anódico em relação as demais regiões. Indicando que tal comportamento é característico de um acoplamento galvânico onde a liga AA2024 se comporta anodicamente em relação a AA7475.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, C. P. **Caracterização da reatividade das ligas de alumínio AA2024-T3 e AA7475-T651 soldadas por fricção FSW**. São Paulo, 2016. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, USP).

ABREU, C.P.; COSTA, I.; MELO, H. G. PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B; VIVIER, V. **Multiscale Electrochemical Study of Welded Al Alloys Joined by Friction Stir Welding**. Journal of The Electrochemical Society, nº 164, V.13, p. C735-C746, 2017.

ACUÑA-GONZÁLEZ, N.; GARCÍA-OCHOA, E.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J. Assessment of the dynamics of corrosion fatigue crack initiation applying recurrence plots to the analysis of electrochemical noise data. **International Journal of Fatigue**, v. 30, p.1211-1219, 2008.

ALLAHKARAM, S. R.; KHODAYARI. M. Electrochemical noise analysis of carbon steel in simulated concrete pore solution affected by CO₂ and SO₂ using wavelet transform. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, p. 250-256, 2008.

AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2787-2793, 2004.

ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 337-349, 2016.

ANDREATTA, F. et al. Proceedings of the 200th Joint International Meeting, The 200th Meeting of the Electrochemistry Society, Inc. and the 52nd Meeting of the International society of Electrochemistry), September 2/7 2001, San Francisco, CA.

ANDREATTA, F.; TERRY, H.; WIT, J.H.W. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1733- 1746, 2003.

ANITA, T. et al. Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2689-2710, 2006.

BERANEKA, R.; HILDEBRAND H.; SCHMUKI. P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄ / HF electrolytes. **Solid State Electrochemical**, v.6, p.B12- B14, 2003.

BIERWAGEN, G. P.; WANG, X.; TALLMAN, D. E. In situ study of coatings using embedded electrodes for ENM measurements. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p.163-175, 2003.

BIRBILLIS, N.R.; BUCHHEIT, G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. **Journal of the electrochemical Society**, v.4, p. B140-B151, 2005.

BOHNI, H.; SUTER, T., SCHREYER, A. Micro and nanotechniques to study localized corrosion, **Electrochimica Acta**, v.40, p. 1361-1368, 1995.

BOUSQUET, E et al. Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3026-303, 2011.

BUCHHEIT, R.G.; GRANT, R.P.; HLAVA, P.F.MCKENZIE, B.; ZENDER, G.L. Local dissolution phenomena associated with s phase (Al_2CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 2621, 1997.

BUCHHEIT, R. G.; MARTINEZ, M. A.; MONTES, L. P. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in rotating ring disk collection experiments. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 119-124. 2000.

CAI, B et al. Friction stir weld of 2060 Al-Cu-Li alloy: microstructure and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compound**, v.649, p. 19 - 27, 2015.

CAMPESTRINI, P et al. Influence of quench delay time on the corrosion behavior of aluminium alloy 2024. **Materials and Corrosion**, v. 51, p.616-627, 2000.

CARLETTI, C. B. *et al.* Alternativa à soldagem de ligas leves:soldagem por fricção. Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2º COBEF, Uberlândia-MG, 2003.

CAVALIERE, P.; CERRI, E.; SQUILLACE, A. Mechanical response of 2024-7075 aluminium alloys joined by friction stir welding. **Journal of Materials Science**, v.40, p. 3669-3676, 2005.

CONOLLY, B. J., OLTRA, R., MAURICE, V., AKID, R., MARCUS, P. Local probe techniques for corrosion research. Effect of applied stress on localised corrosion measurements on aluminium alloy friction stir welds, 2013.

COTTIS, R. A. et al. Interpretation of electrochemical noise data. **Corrosion Science**, v. 57, p. 265-285, 2001.

CUEVAS-ARTEAGA, C. et al. Corrosion study of HK-40m alloy exposed to molten sulfate/vanadate mixtures using the electrochemical noise technique. **Corrosion Science**, v. 50, p. 657-658, 2008.

CRUZ, M.F., NETO, C. M. Friction Stir Welding - Review: Potencial de aplicação na indústria aeroespacial. XI Simpósio de Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa. Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, 2009.

CZACHOR J.M. et al. An assessment of the processes leading to pit nucleation on Iron. **Journal of Electrochemistry Society**, v.128, p. 513C-519C, 1981.

DAVIS, J.R. **ASM Specialty Handbook**: Heat resistant materials. California: ASM International, 1997.

Dittrich, D et al. Laser beam welding of hard to weld Al alloys for a regional aircraft fuselage design—first results. **Physics Procedia**, v.12, p. 113-122, 2011.

DONATUS, U.; THOMPSONA, G.E.; ZHOUA, X.; WANG J.; CASSELL, A. Beamishb. Corrosion susceptibility of dissimilar friction stir welds of AA5083 and AA6082 alloys. **Materials Characterization**, v.107, p. 85-97, 2015.

ERICSSON, M.; SANDSTROM, R. Influence of welding speed on the fatigue of friction stir welds, and comparison with MIG and TIG. **International Journal of Fatigue**, v.25, p.1379-1387, 2003.

European Standards. EN 1706: Aluminium and aluminium alloys-Castings - Chemical composition and mechanical properties, 1998.

FONSECA, I.T.E.; LIMA, N.; RODRIGUES, J.A.; PEREIRA, M.I.S.; SALVADOR, J.C.S.; FERREIRA, M.G.S. Passivity breakdown of Al 2024-T3 alloy in chloride solutions: a test of the point defect model. **Electrochemistry Communications**, v, 4, p. 353-357, 2002.

FUKUDA, T.; MIZUNO, T. The evaluation of pitting corrosion from the spectrum slope of noise fluctuation on iron and 304 stainless steel electrodes. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1085-1091, 1996.

GABRIELLI, C., JOIRET, S., M. KEDDAM, PORTAIL, N, ROUSSEAU, P., VIVIER, V. **Single pit on iron generated by SECM an electrochemical impedance spectroscopy investigation**. *Electrochimica Acta*, 2008.

GALVELE, R.J. et al. Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions. **Corrosion Science**, v. 21, p. 551-579, 1981.

GUILLAUMIN, V. MANKOWSKI, G. Localised corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v.41, p. 421-438, 1999.

GUILLAUMIN, V.; SCHMUTZ, P.; FRANKEL G.S. Characterization of corrosion interfaces by the scanning kelvin probe force microscopy technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. B163-B173, 2001

Haruna, T.; Macdonald D.D. *Journal of Electrochemistry Society*. 144, 1997.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. IEC-68-2-30: basic environmental testing procedures. Genève, 1980.

HASSEL, A.W.; LOHRENGEL M.M. The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3327-3333, 1997.

JARIYABOON, M et al. The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024-T351. **Corrosion Science**, v. 49, p. 877-909, 2007.

JATA K.V.; SEMIATIN, S.L. Continuous dynamic recrystallization during friction stir welding of high strength aluminum alloys. **Scripta materialia**, v.43, p. 743-749, 2000.

KAMRUNNAHAR, M et al. Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3111-3139, 2005.

KELLY, R. G. et al. Small scale corrosion - measurement and modeling of localized corrosion sites. **The Electrochemical Society Interface**, p. 18-23, 1997.

KOWAL, K et al. In situ atomic force microscopy observations of the corrosion behavior of aluminum-copper alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v.143, p. 2471-2481, 1996.

LAKSHMINARAYANAN, A. K.; BALASUBRAMANIAN, V.; ELANGO VAN, K. Effect of welding processes on tensile properties of AA6061 aluminum alloy joints," The International **Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 40, p. 286-296, 2009.

LAMBERT, M. R et al. Accelerated corrosion tests of precoated sheet steels for automobiles. **Industrial & Engineering Chemistry Research and Development**, v. 24, p. 378-384, 1985.

LAUER, G.; MANSFELD, F. Technical note measurement of galvanic corrosion current at zero external impedance. **Corrosion-Nace**, v. 26, p. 504-506, 1970.

Lei, K.-S et al. Breakdown of the Passive Film on Polycrystal and Single Crystal (100) Nickel by Chloride. **Journal of Electrochemistry Society**, v.135 p.1625-1632, 1988.

LEVINE, K.L. ; TALLMAN, D.E.; BIERWAGEN, G.P. Mott–Schottky analysis of aluminium oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminium alloy 2024-T3. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, p. 321-326. 2008.

LIN, L.F.; CHAO, C.Y.; MACDONALD, D.D. A point defect model for anodic passive films. Film growth kinetics. **Journal of Electrochemistry Society**, v.128, p.1187-1194, 1981.

LINDSTRÖM, R.; SVENSSON, J.; JOHANSSON, L. The atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl: the influence of carbon dioxide and temperature. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 1751-1757, 2000.

LOHRENGEL, M.M.; MOEHRING, A.; PILANSKI, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. **Electrochimica Acta**, v. 47, p.137-141, 2001.

LOHRENGEL, M.M.; MOEHRING, A.; PILANSKI M. Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 367, p. 334-339, 2000.

LUMSDEN, J. et al. Corrosion behavior of friction-stir-welded AA7050-T7651. **Corrosion Science**, v. 59, p.212-219, 2003.

MABBUTT, S.; MILLS, D. J.; WOODCOCK, C. P. Developments of the electrochemical noise method (ENM) for more practical assessment of anti-corrosion coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 192-196, 2007.

MACDONALD, D.D. et al. Passivity—the key to our metals-based civilization. *Pure and Applied Chemistry*, v. 71, p. 951-978, 1999.

MACDONALD, D.D.; HEANEY, D.F. Effect of variable intensity ultraviolet radiation on passivity breakdown of AISI type 304 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1779-1799, 2000.

MACDONALD, D.D. et al. The point defect model for the passive state. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 139, p. 3434-3449, 1992.

MACDONALD, D.D.; MACDONALD, M.U. Theory of steady-state passive films. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 137, p.2395-2402, 1990.

MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C. Analysis of electrochemical noise data for polymer coated steel in the time and frequency domains. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 143, p. L286-L289, 1996.

MANSFELD, F.; SUN, Z.; HSU, C. H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3651-3664, 2001.

Mansfeld, F.; Xiao, H. Electrochemical Noise Measurements and Impedance Analysis of Iron in Chloride Media, Measurement for corrosion application, p. 59-78, 1996.

MANSFELD, F.; XIAO, H.; LEE, C. C. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p. 89-100, 1997.

McCAFFERTY, E. et al. Semiconductor aspects of the passive oxide film on aluminum as modified by surface alloying. **Corrosion Science**, v. 45, p. 301-308, 2003.

MODIANO, S.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions. **Corrosion Science**, v. 46, p. 529-545, 2004.

MORRISON, S.R. et al. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. New York: Plenum Press, 1980. 416 p.

NA, K.; PYUN, S. et al. Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, v. 50, p. 248-258, 2008.

NAGIUB, A.; MANSFELD, F. et al. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, v. 43, p. 2001-2009, 2001.

NATISHANA P. M.; O'GRADY, W. E. Chloride ion Interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion: a review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, p. C421-C432, 2014.

NORMAN A. F.; PRANGNELL, P. B. Proc. 6th International Conference on Aluminum Alloys, 1501, Tokyo, Japan Inst. Light Metals, 1998.

NORMAN, A. F.; DRAZHNER, V.; PRANGNELL, P. B. Effect of welding parameters on nugget zone microstructure and properties in high strength aluminum alloy friction stir welds. **Material Science Engineering**, v.53, p A239, 1999.

OLTRA, R.; MAURICE, V.; AKID, R.; MARCUS, F. Local probe techniques for corrosion research. Elsevier, 208 p. 2014.

PAGLIA, C.S.; BUCHHEIT R. G. The time-temperature-corrosion susceptibility in a 7050-T7451 friction stir weld. **Materials Science Engineering A**, v. 492, p. 250-254, 2008.

PATIL, C.; PATIL, H.; PATIL, H. Experimental investigation of hardness of FSW and TIG joints of Aluminum alloys of AA7075 and AA6061. **Frattura ed Integrità Strutturale**, v. 37, p. 325-332, 2016.

PLANINSIC, P.; PETEK, A. Characterization of corrosion processes by current noise wavelet-based fractal and correlation analysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5206-5214, 2008.

PEULON, S.; LINCOT, D. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. **Journal Electrochemical Society**, v. 145, 3, p. 864-874, 1998.

PROSEK, T et al. Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2676-2693, 2007.

QUEIROZ, F. MAGNANI, M. COSTA, I. *et al.* Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. **Corrosion Science**. v. 50, p. 2646-2657, 2008.

RAMÍREZ-PORRAS, A. et al. Flicker noise analysis of laminar voltage signals of porous silicon films. **Microelectronics Journal**, v. 39, p. 1368-1370, 2008.

ROOY, E. L., ASM Handbook: properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. California: ASM International, 1990.

RYNDERS, R.M. et al. J. Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p. 1439-1445, 1994.

SÁNCHEZ, M., GAMBY, J. PERROT, H. ROSE, D. VIVIER, V., **Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell**. Electrochemistry Communications, 2010.

SANTOS, D et al. Performance of finish coated galvanized steel sheets for automotive bodies. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 265-273, 2008.

SARMIENTO, E.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J. G.; URUCHURTU, J. A study of the corrosion inhibition of carbon steel in a bromide solution using fractal analysis. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 46-51, 2008.

SATO, H.; SATO, T.; OKAMOTO, G. The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel against chloride corrosion. *Corrosion Science*, v.19, p. 693-708, 1979.

SCHMICKLER, W. et al. *Interfacial Electrochemistry*. New York: Oxford University Press, 84 p.1996.

SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G. S. et al. Characterization of AA 2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2285-2295, 1998.

SCHUBERT, R.; NEUBURGER, G. Rapid determination of corrosion chamber uniformity. **Journal Electrochemical Society**, v. 137, p. 1048-1051, 1990.

SHIBATA, T. et al. Whitney award lecture: statistical and stochastic approaches to localized corrosion. **Corrosion Science**, v 52, p. 813-830, 1996.

SMULKO, J.; DAROWICKI, K. Nonlinearity of electrochemical noise caused by pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 545, p. 59-63, 2003.

Suter, T.; Alkire, R.A. Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. B36- B42, 2001.

TAN, Y. J.; BAYLEY, S.; KINSELLA, B. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA). **Corrosion Science**, v. 38, p. 1681-1695, 1996.

THREADGILL, P. L et al. Friction stir welding of aluminum alloys. *International Materials Reviews*, v.54, p.49-93, 2009.

Tweeddale, J.G. *The mechanical properties of metals*. London: George Allen, 1994.

VARGEL, V. *Corrosion of aluminium*. Amsterdam: Elsevier, 584, p.2004.

WADESON, D. et al. A. Corrosion behavior of friction-stir-welded AA7108 T79 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v.48, p.887-897, 2006.

WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K. Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel. *Wear*, v. 256, p. 525-536, 2004.

WILLIAMS, D.E.; STWEART, J.; BALKWILL, P.H. The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel. **Corrosion Science**, v. 36, p. 1213-1235, 1994.

WILLIAMS, D.E.; WESTCOTT, C. M.; FLEISCHMANN, J. Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.180, p. 549-564, 1984.

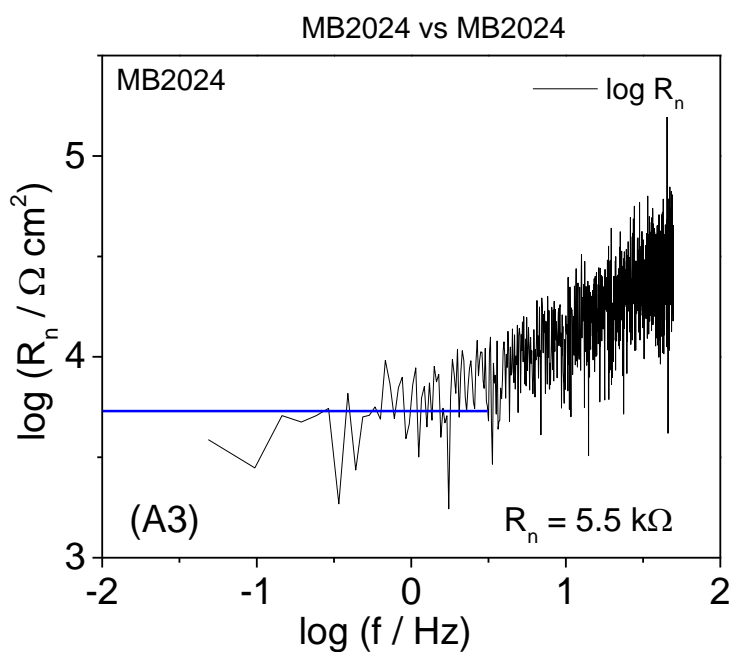
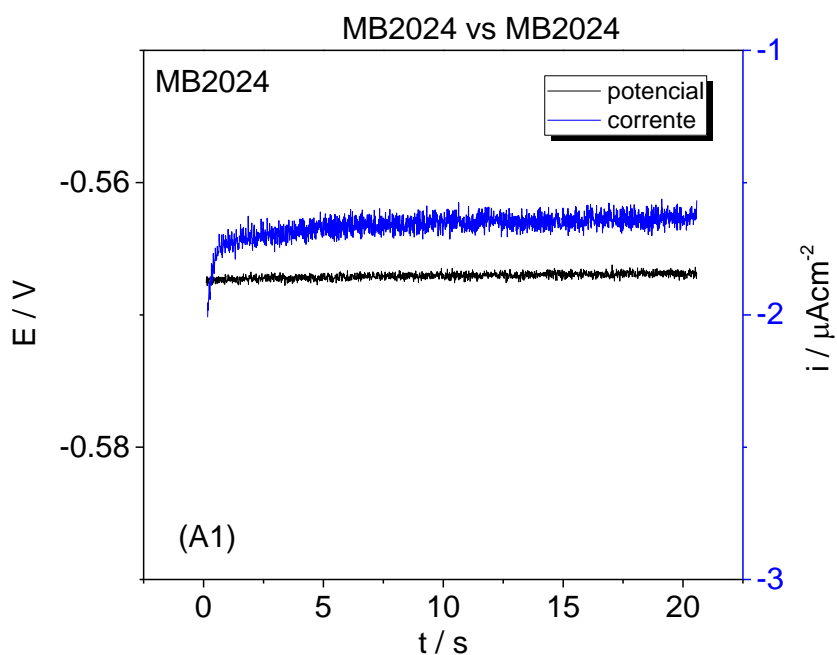
WILLIAMS, D.E.; WESTCOTT, C.; FLEISCHMANN, M. Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels. **Journal of Electrochemistry Society**, v.132, p. 1796-1804, 1985.

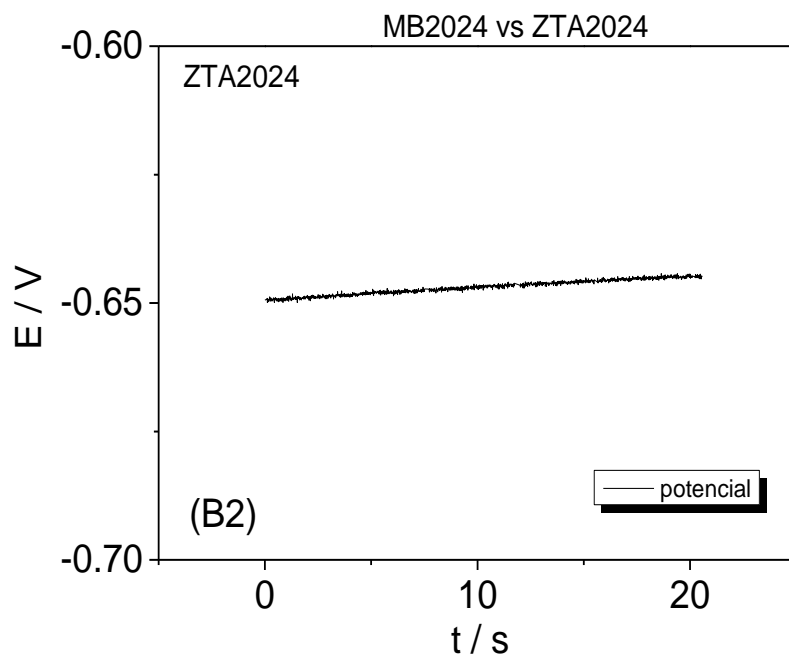
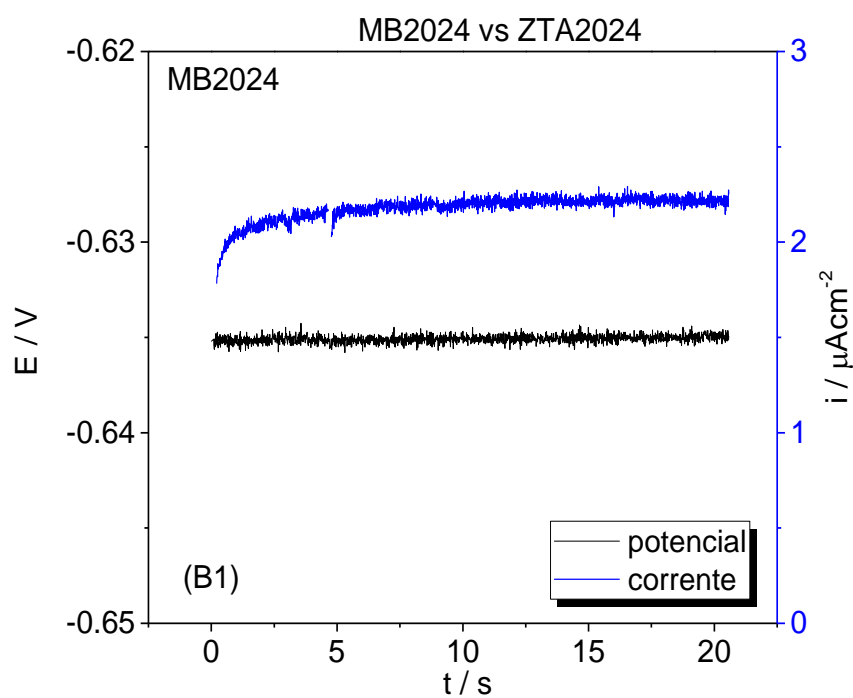
ZHANG, T et al. Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of Mg–10Gd–2Y–0.5Zr, AZ91D alloy and pure magnesium using stochastic model. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3500-3507, 2008.

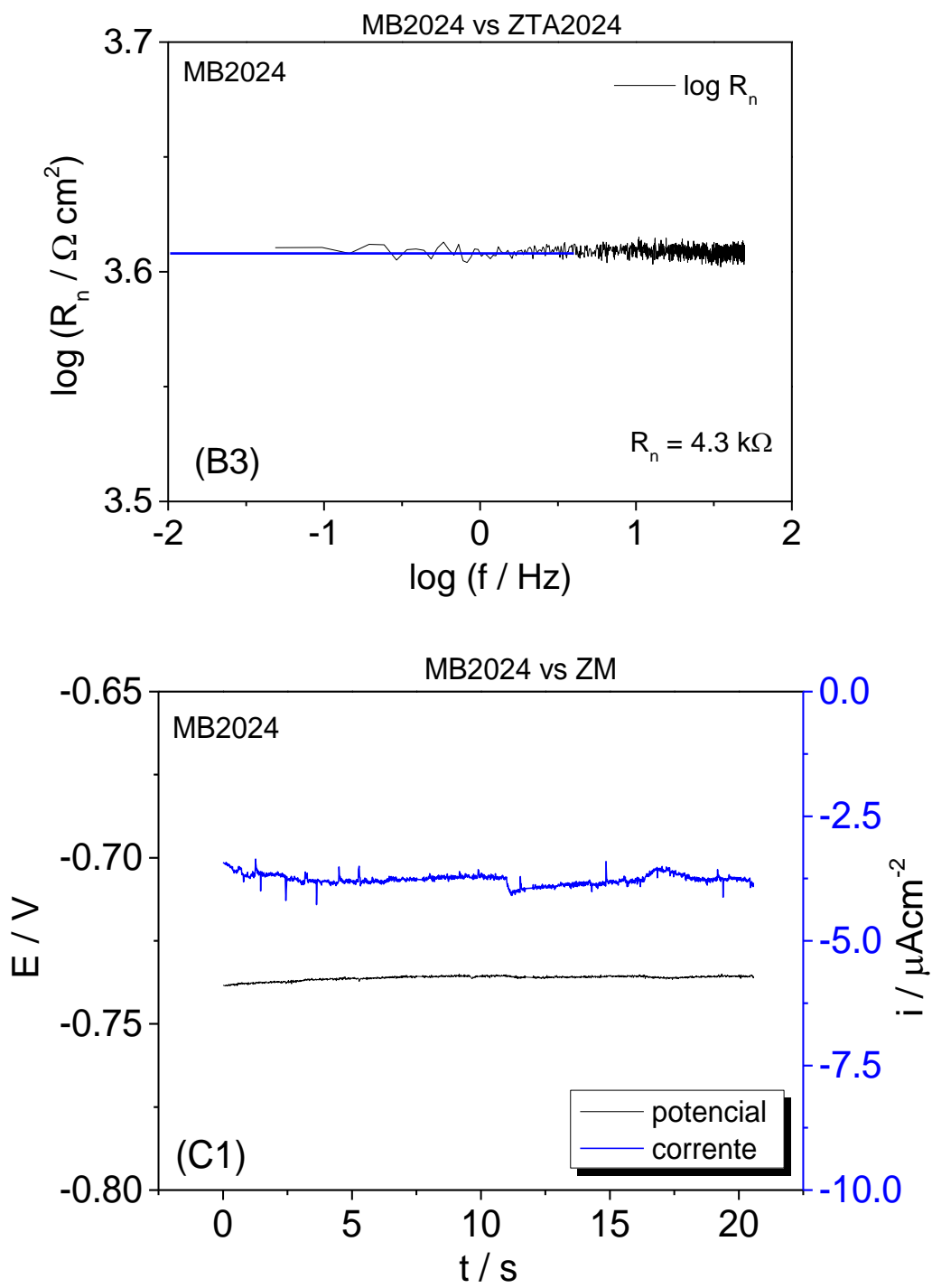
APÊNDICE

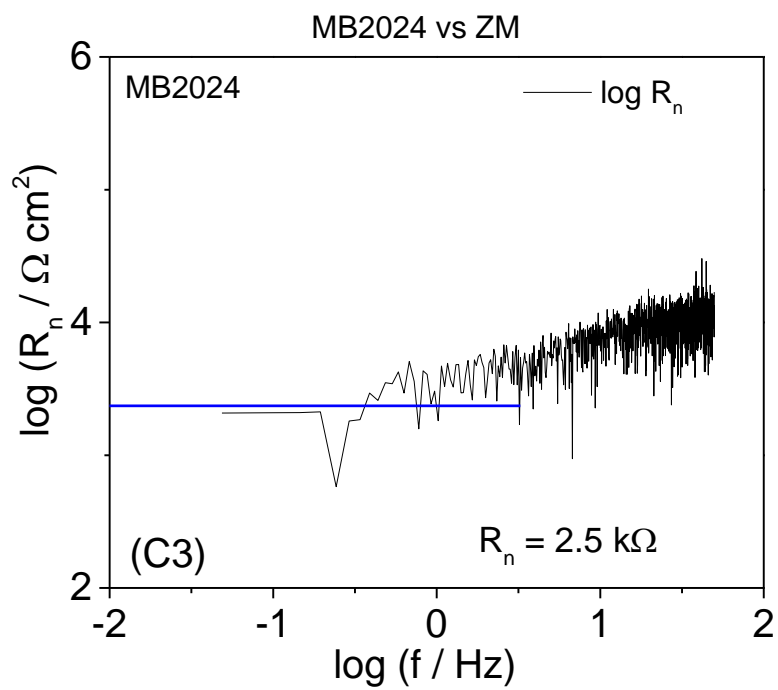
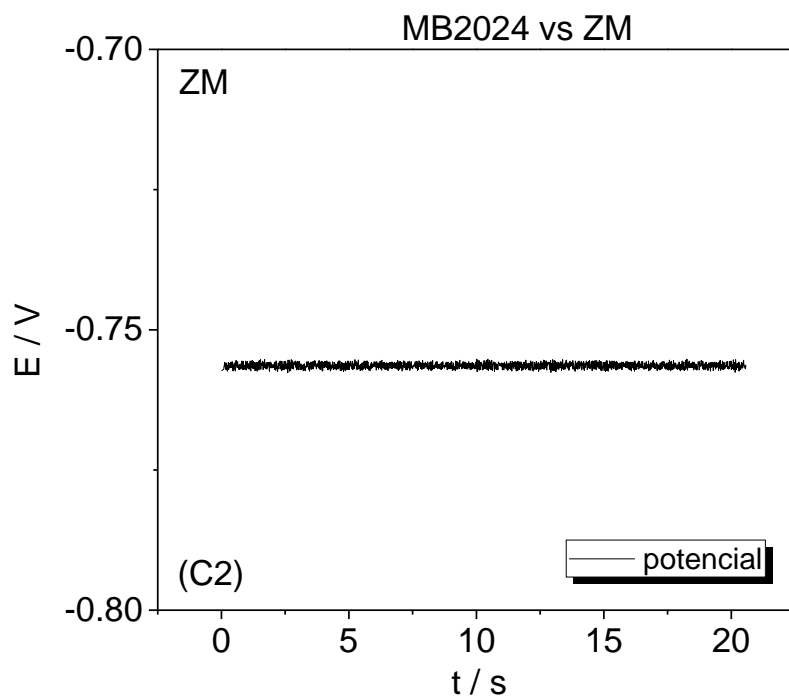
APÊNDICE - Gráficos de ruído eletroquímico

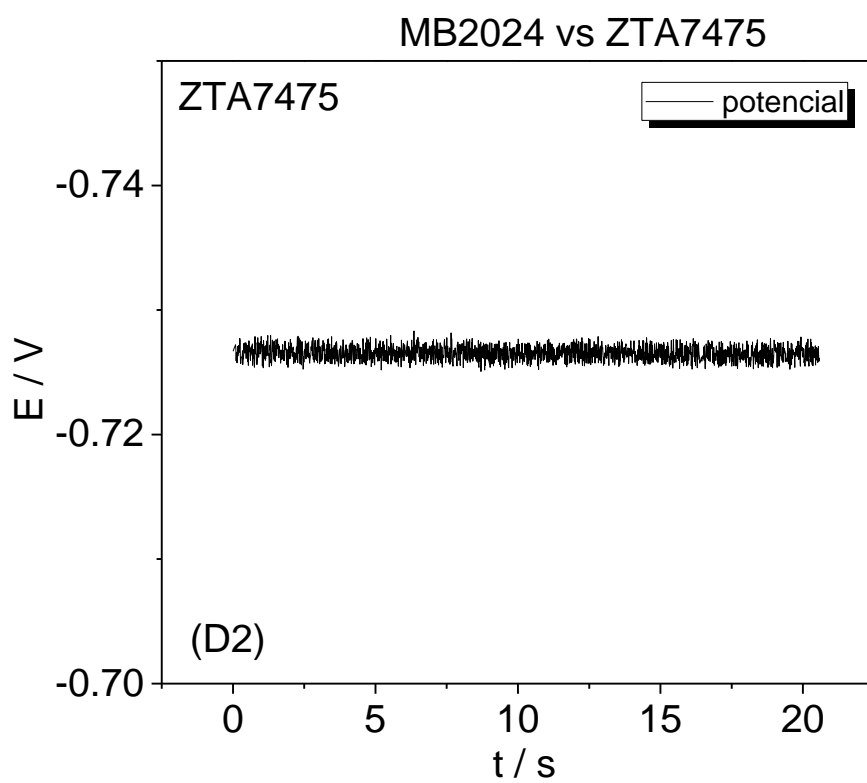
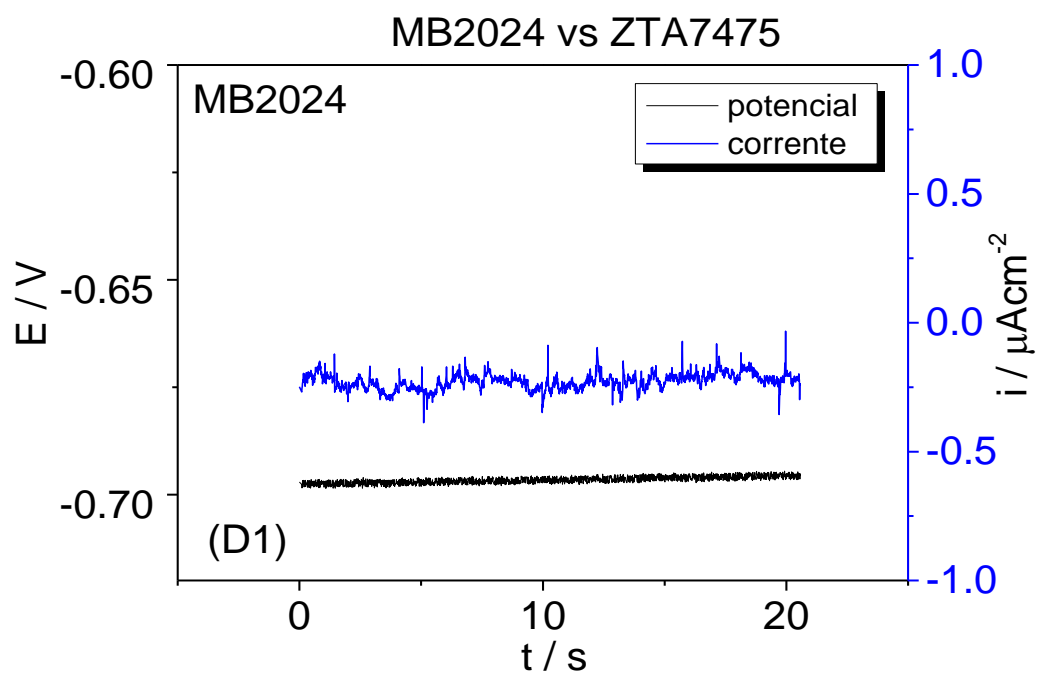
Figura 36. Gráficos de ENA potencial e corrente para W1 (A1-Y1), potencial para W2 (B2-X2) e resistência do ruído eletroquímico (A3-Y3).

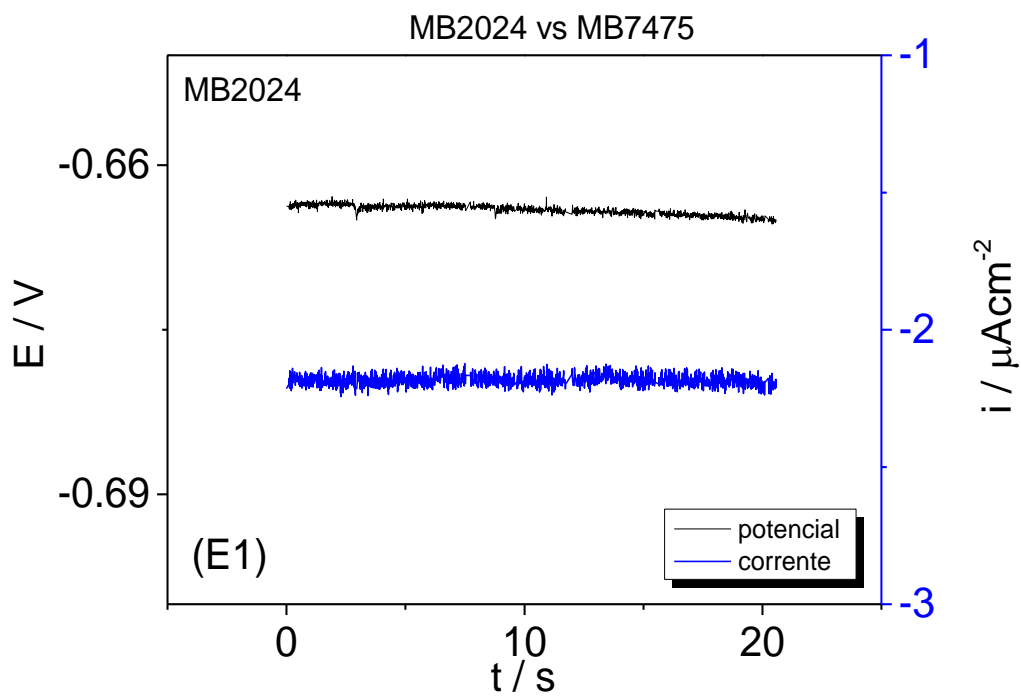
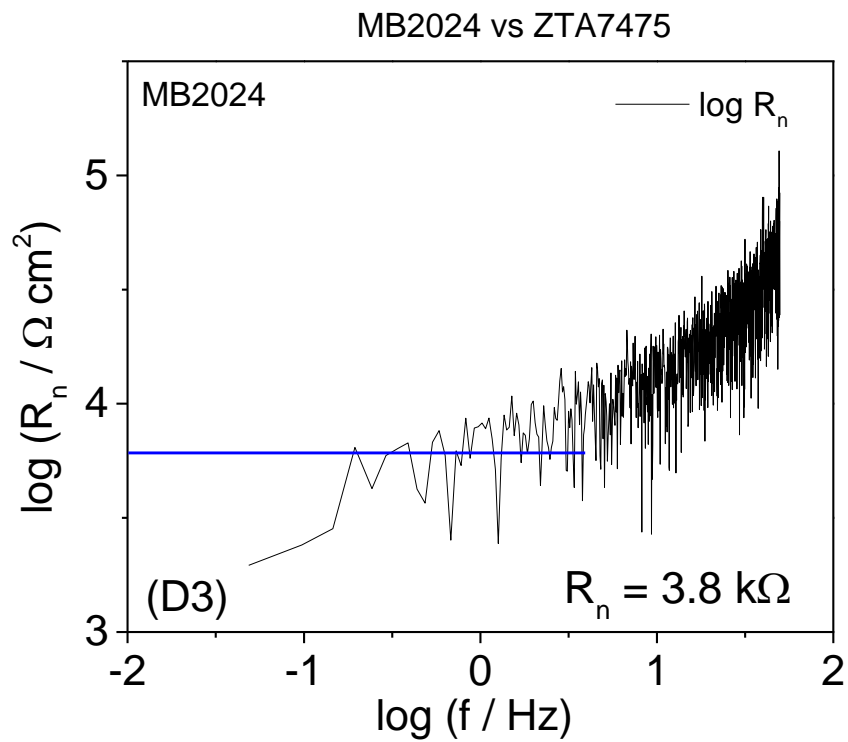


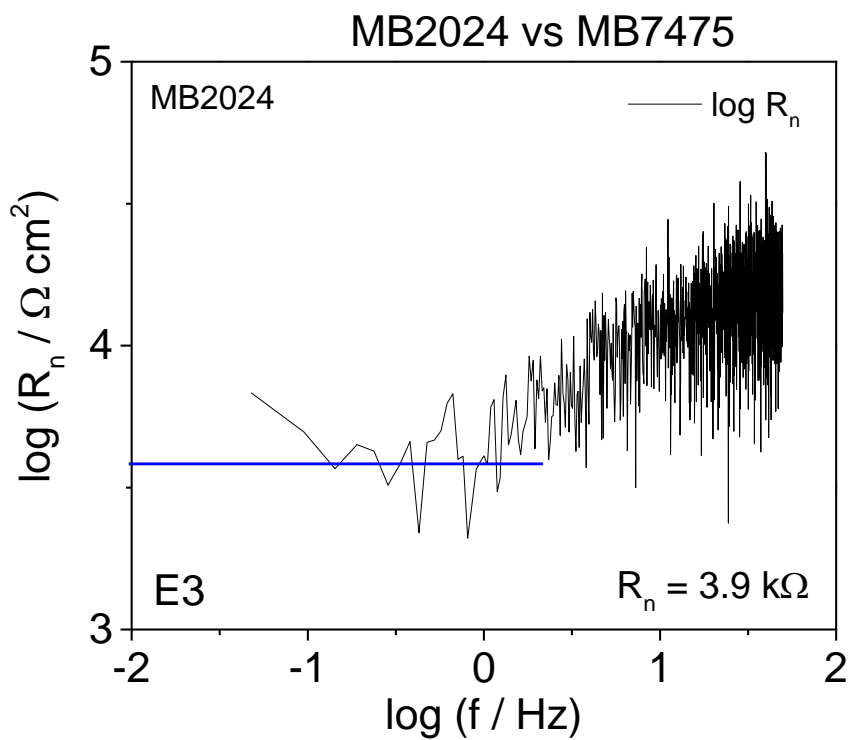
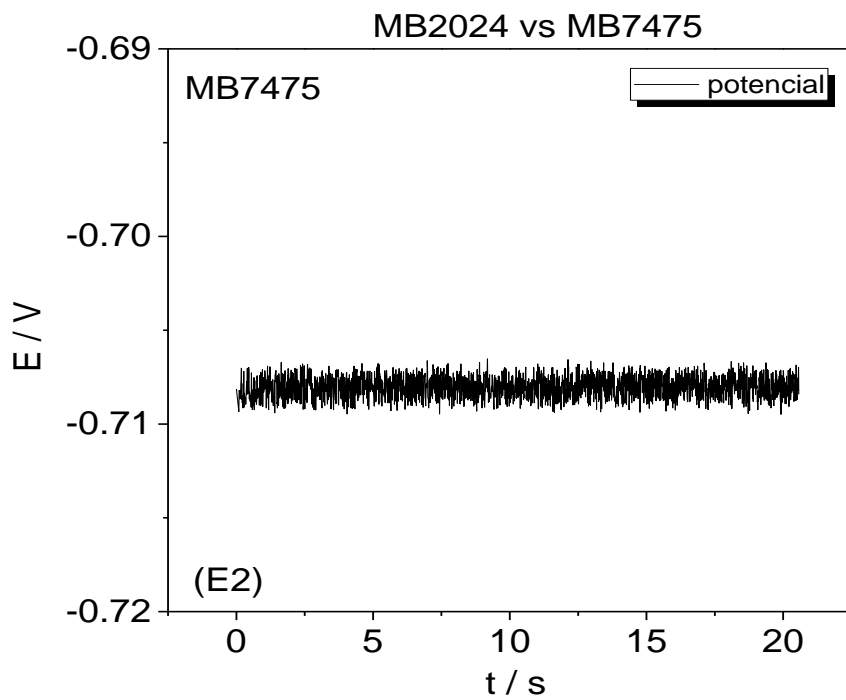


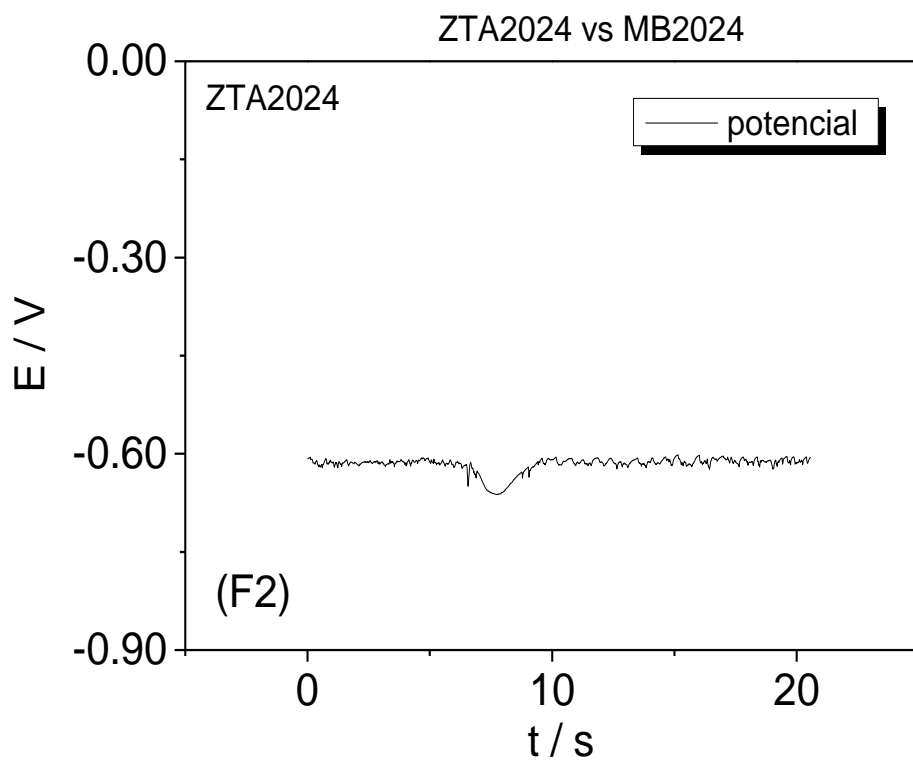
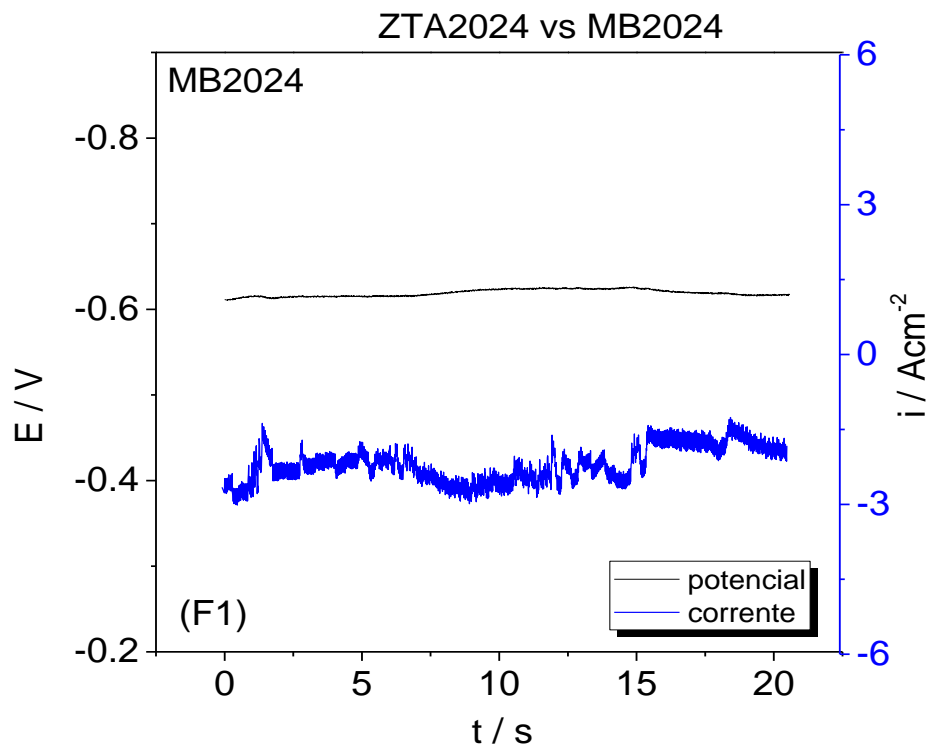


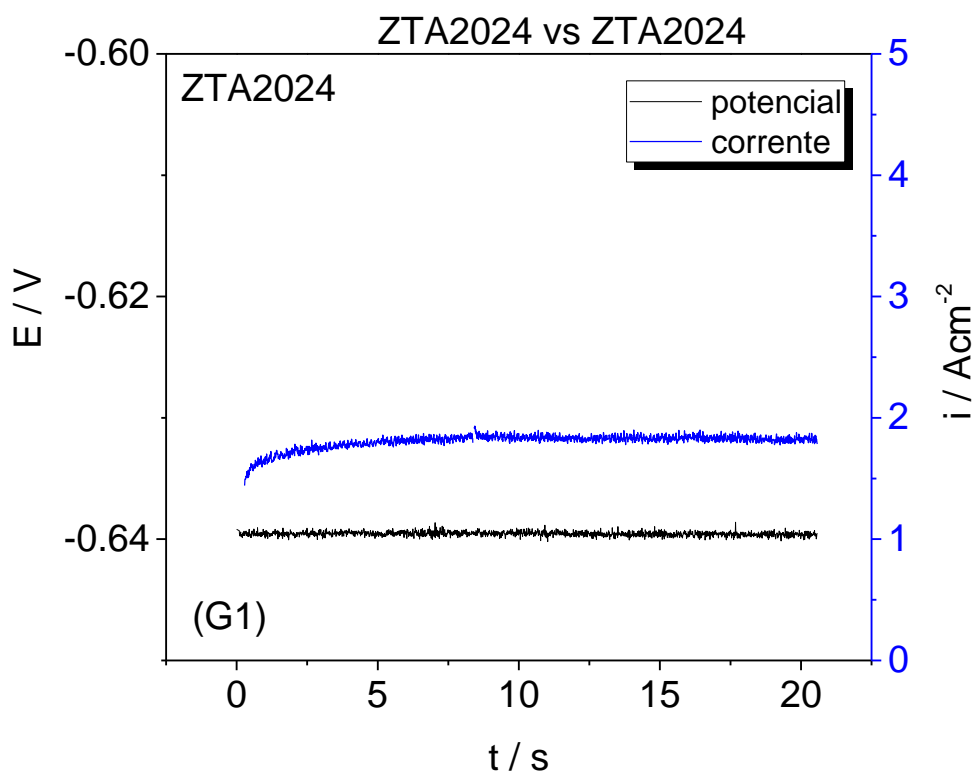
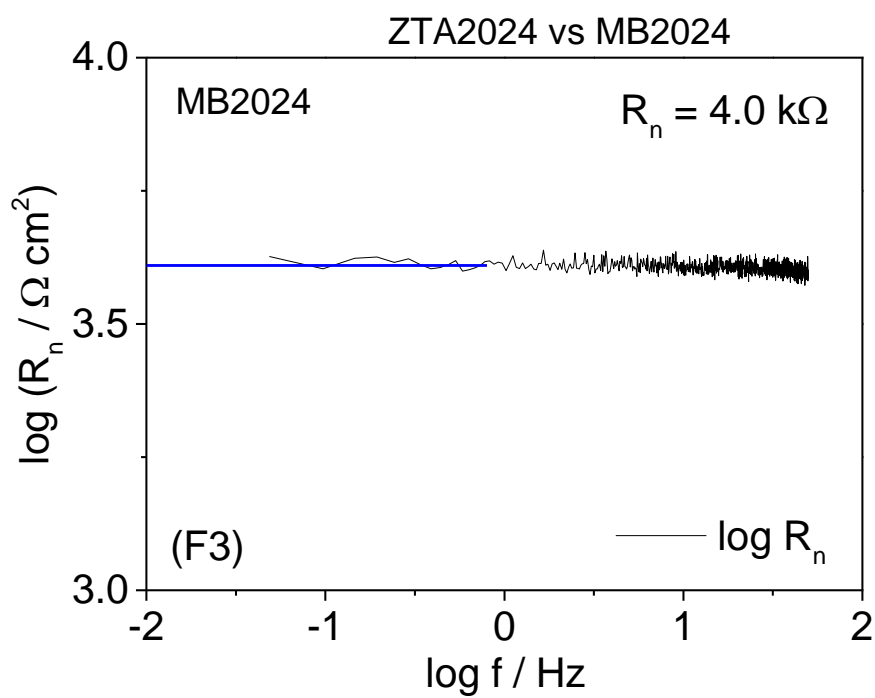


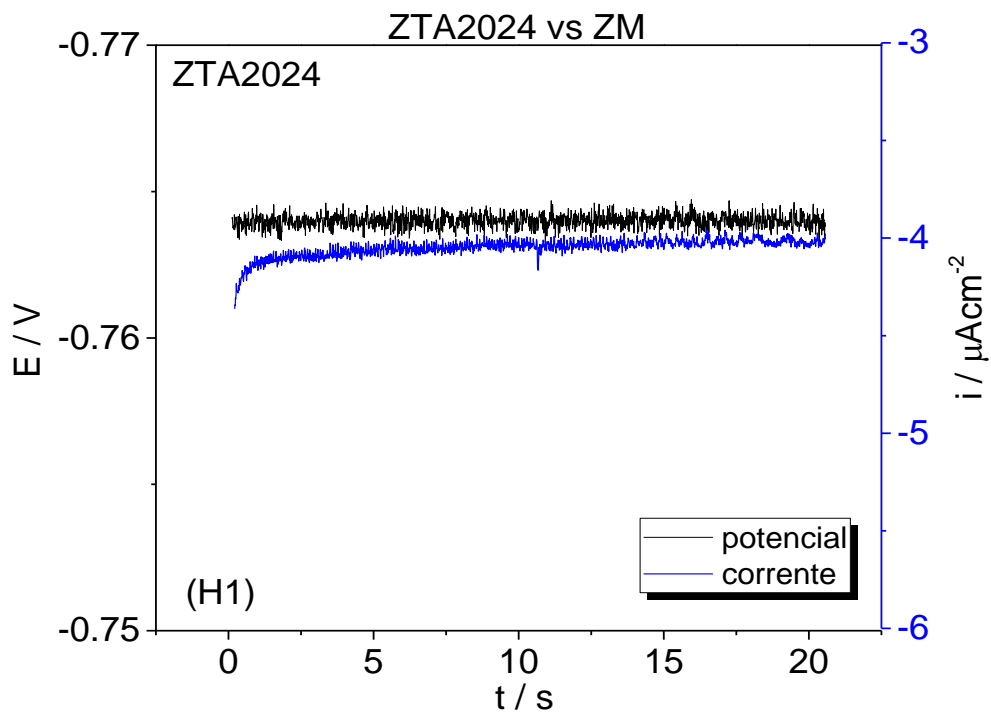
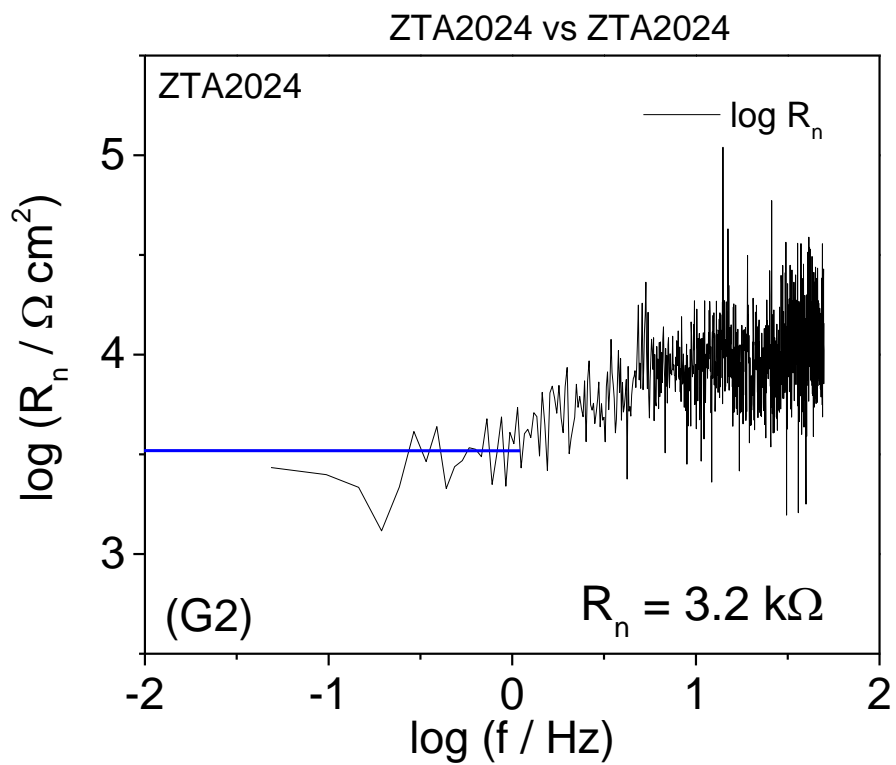


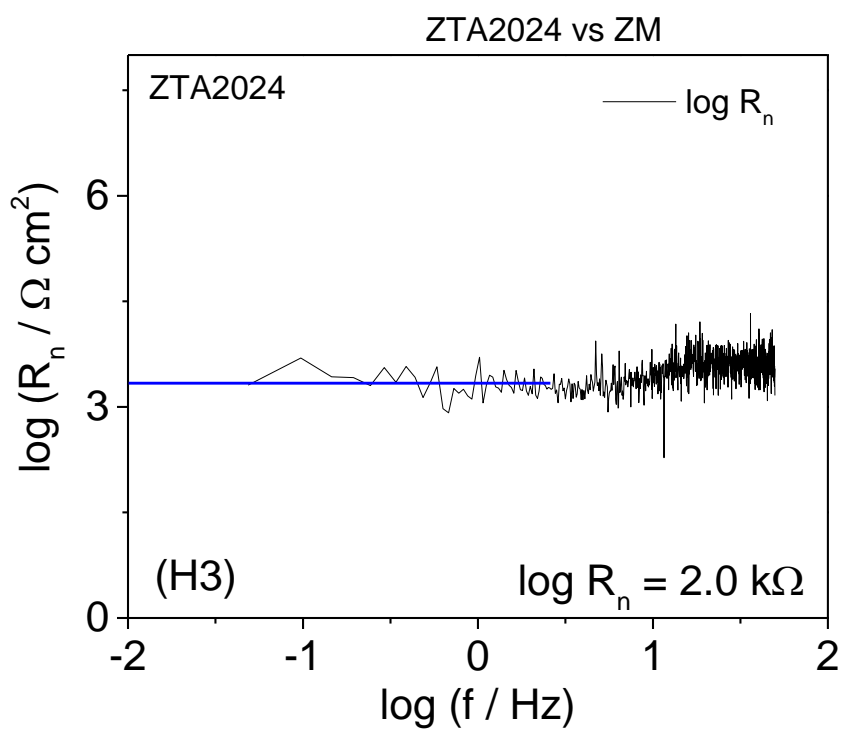
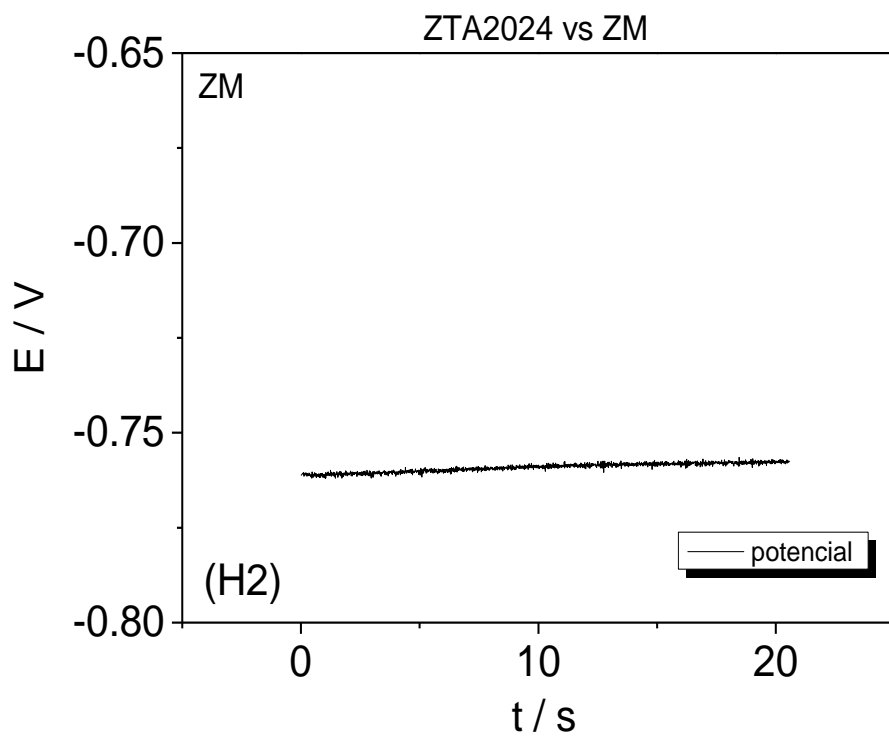


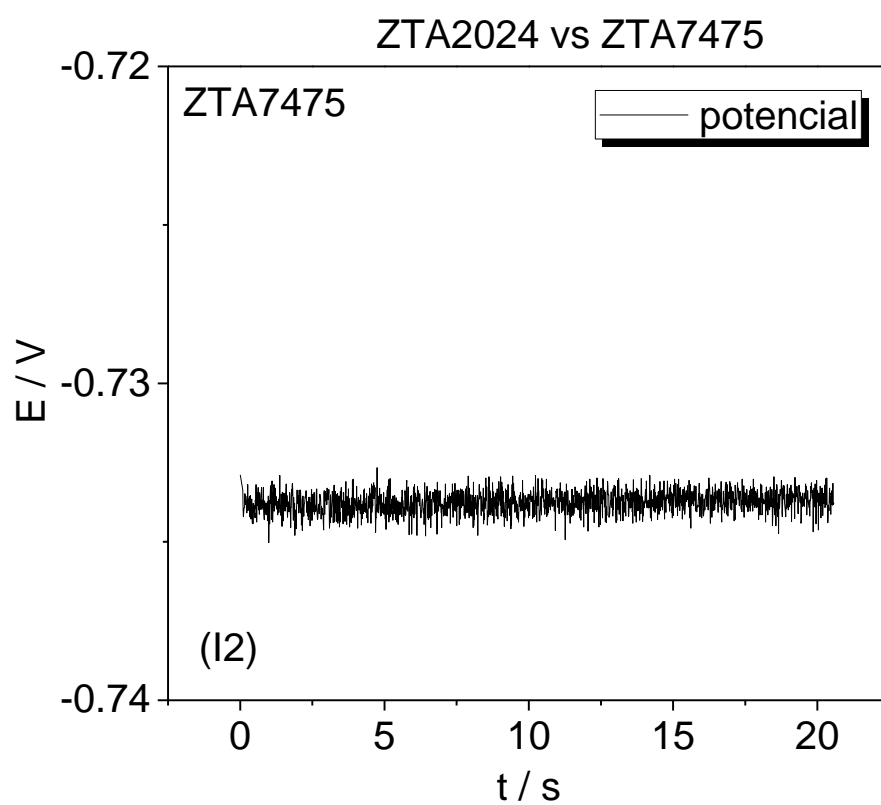
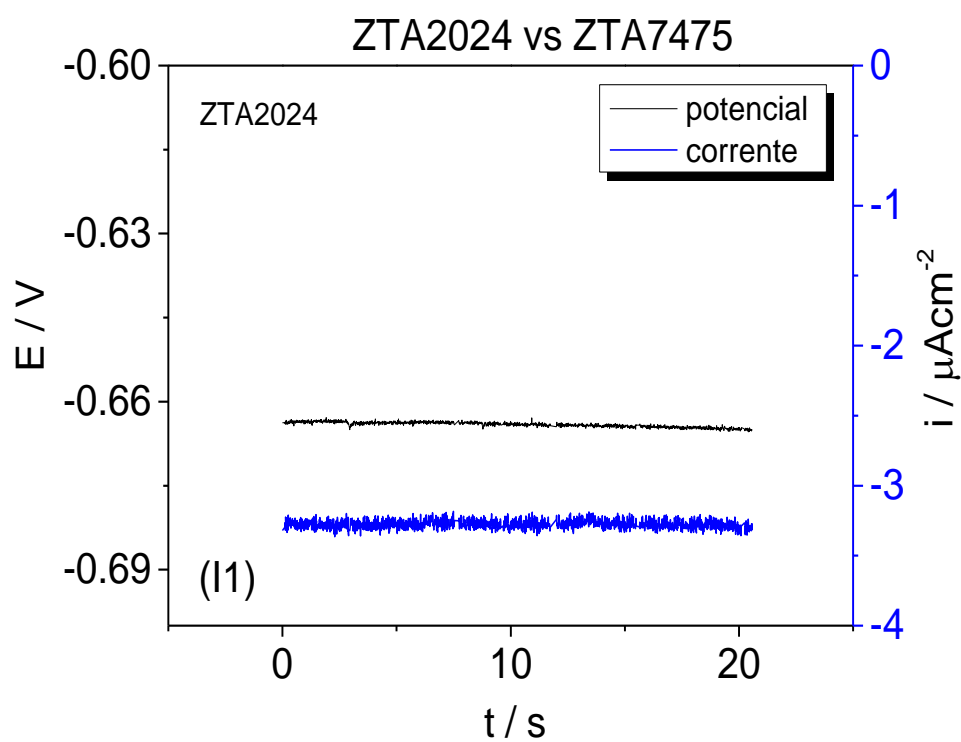


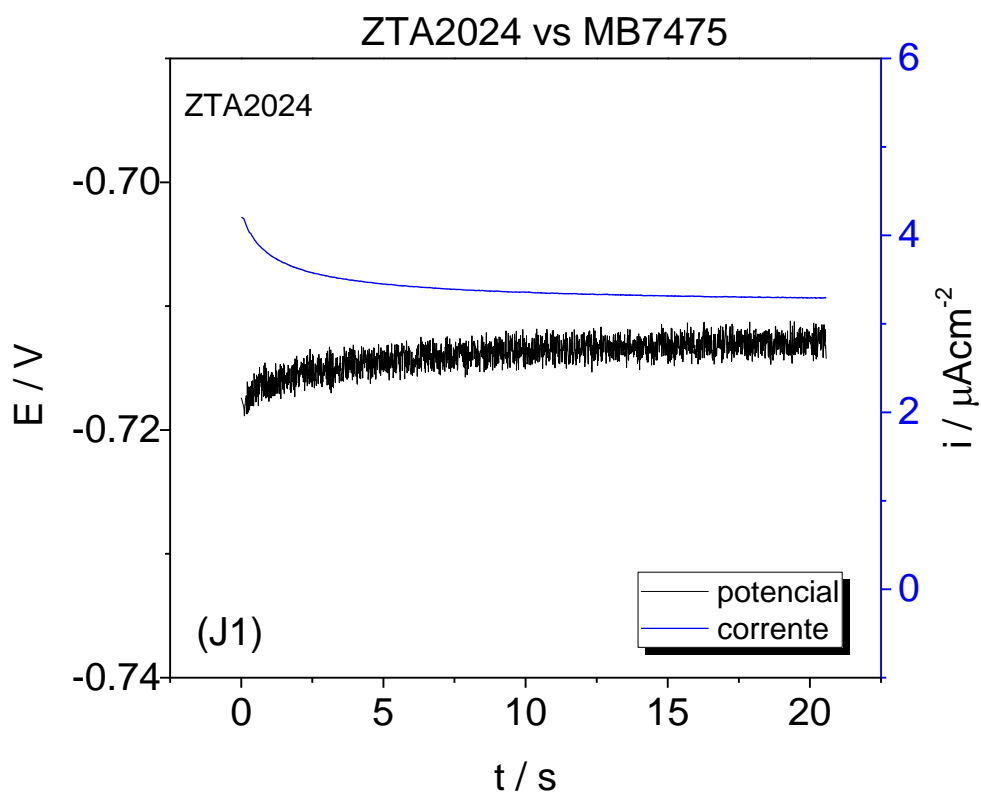
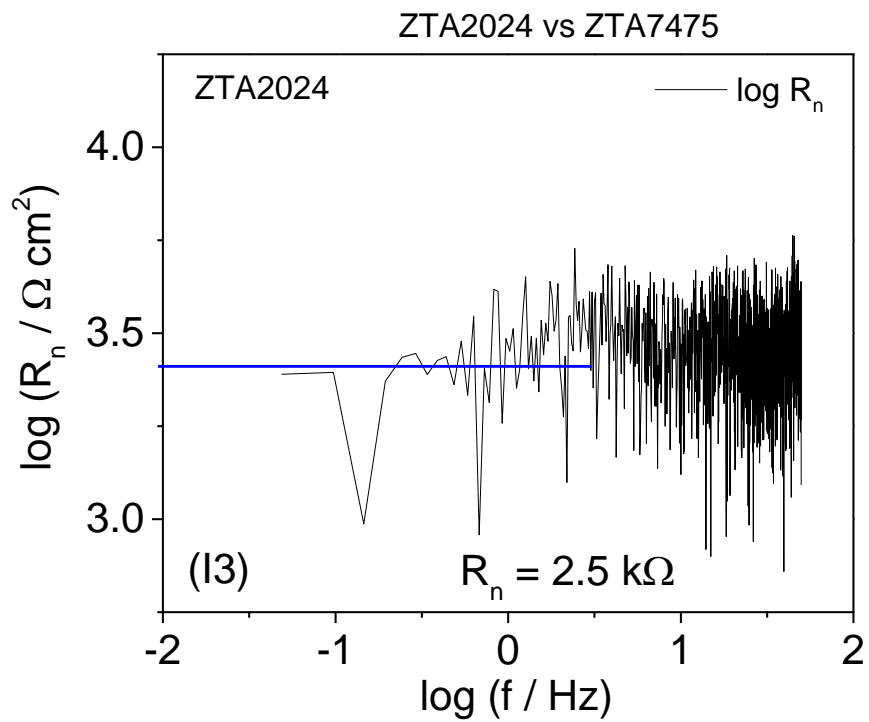


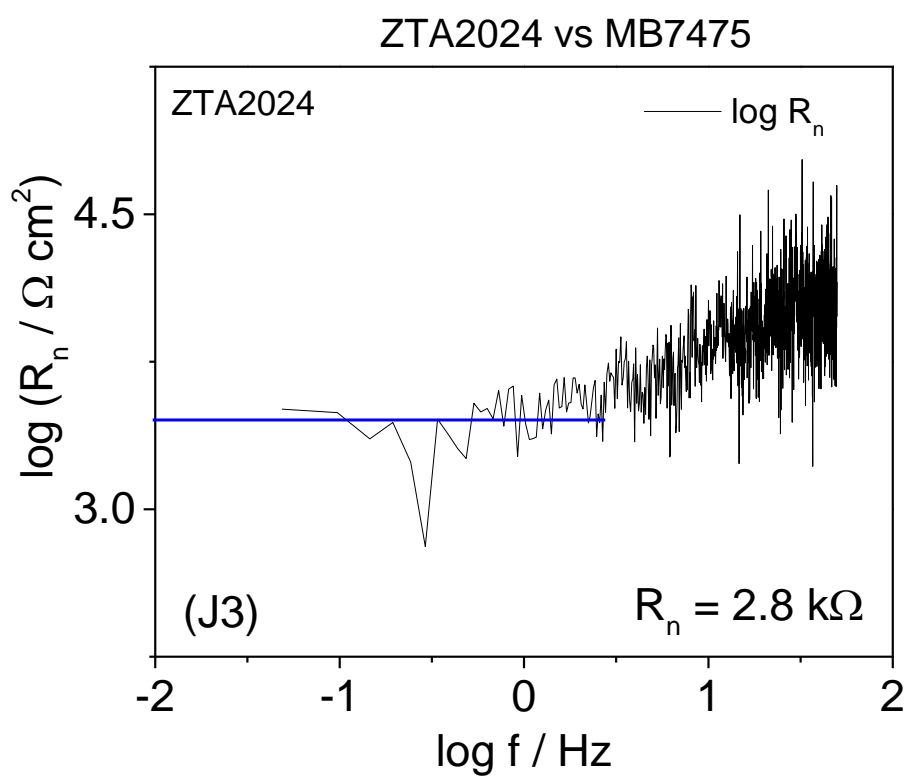
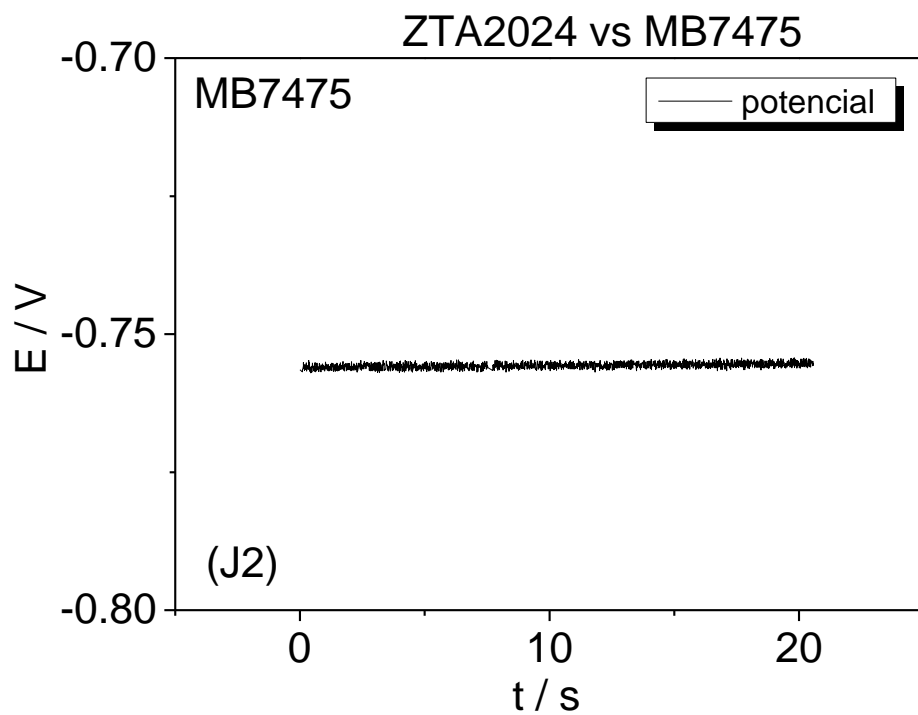


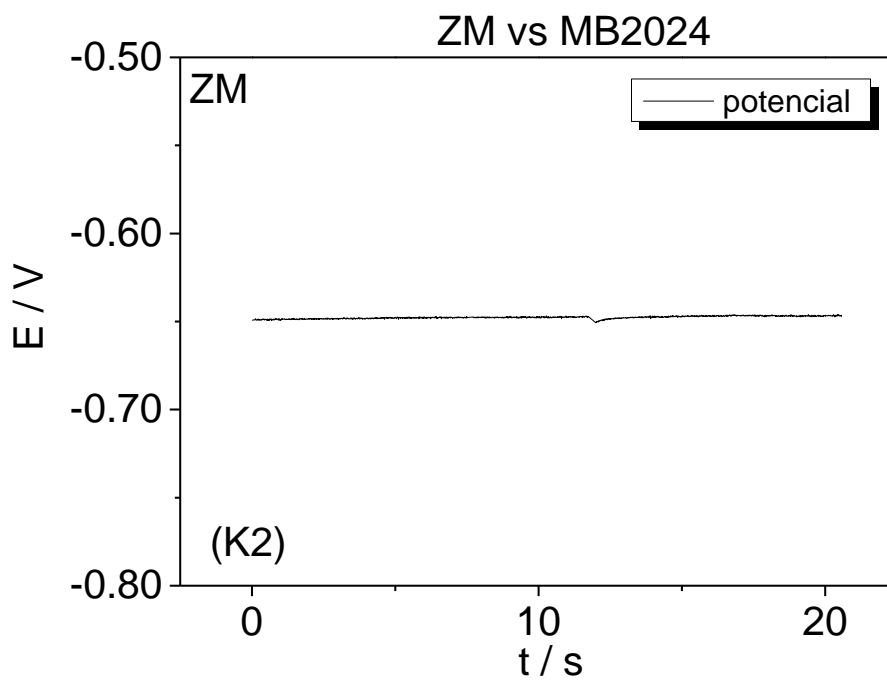
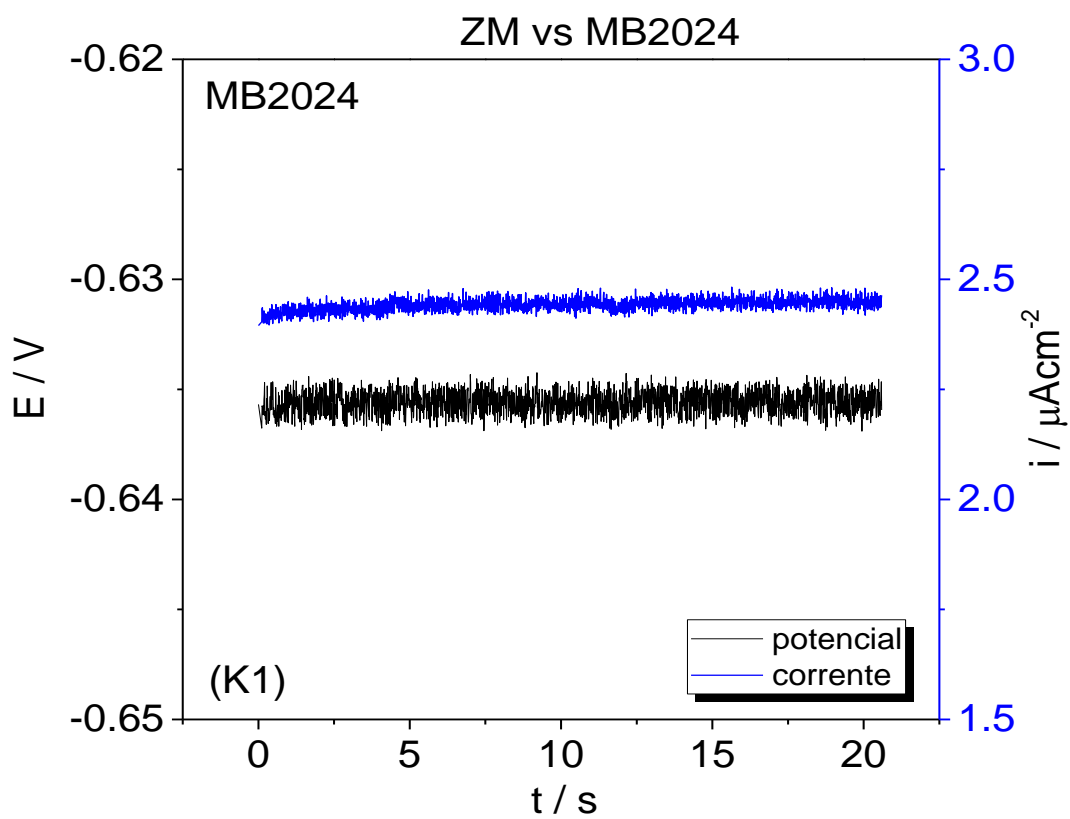


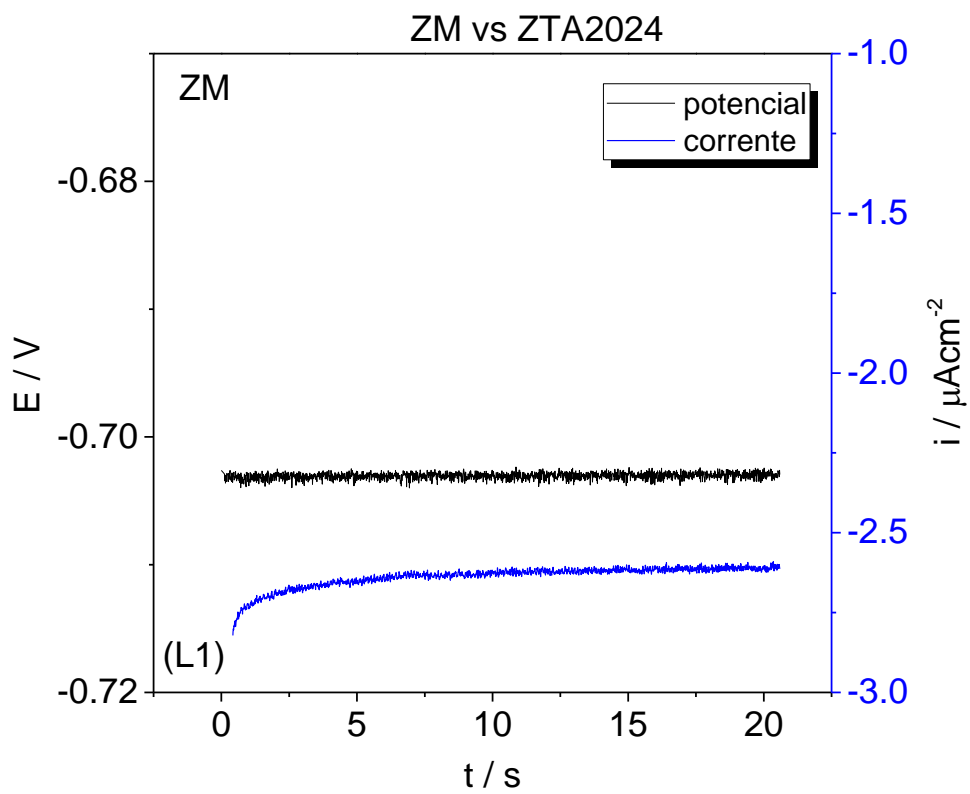
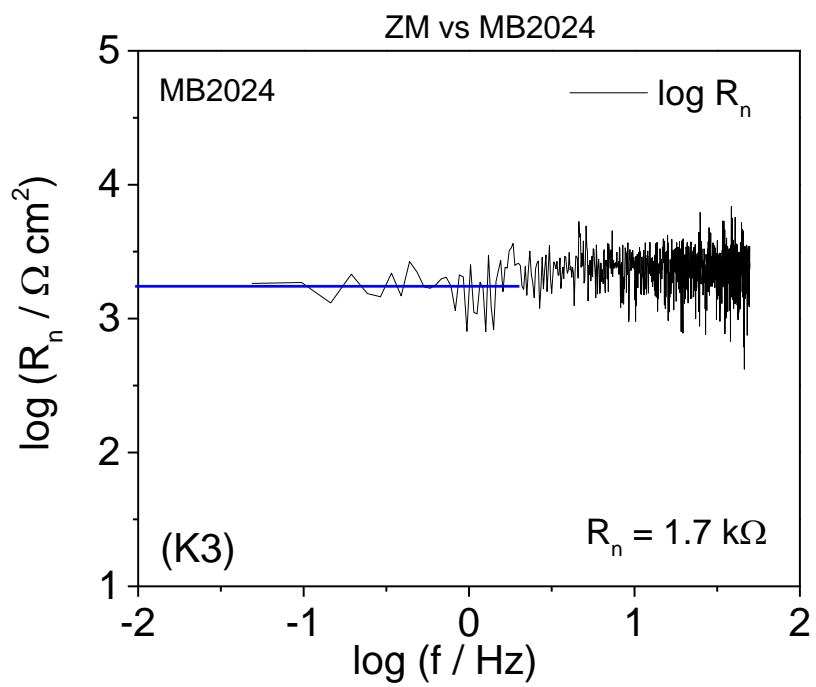


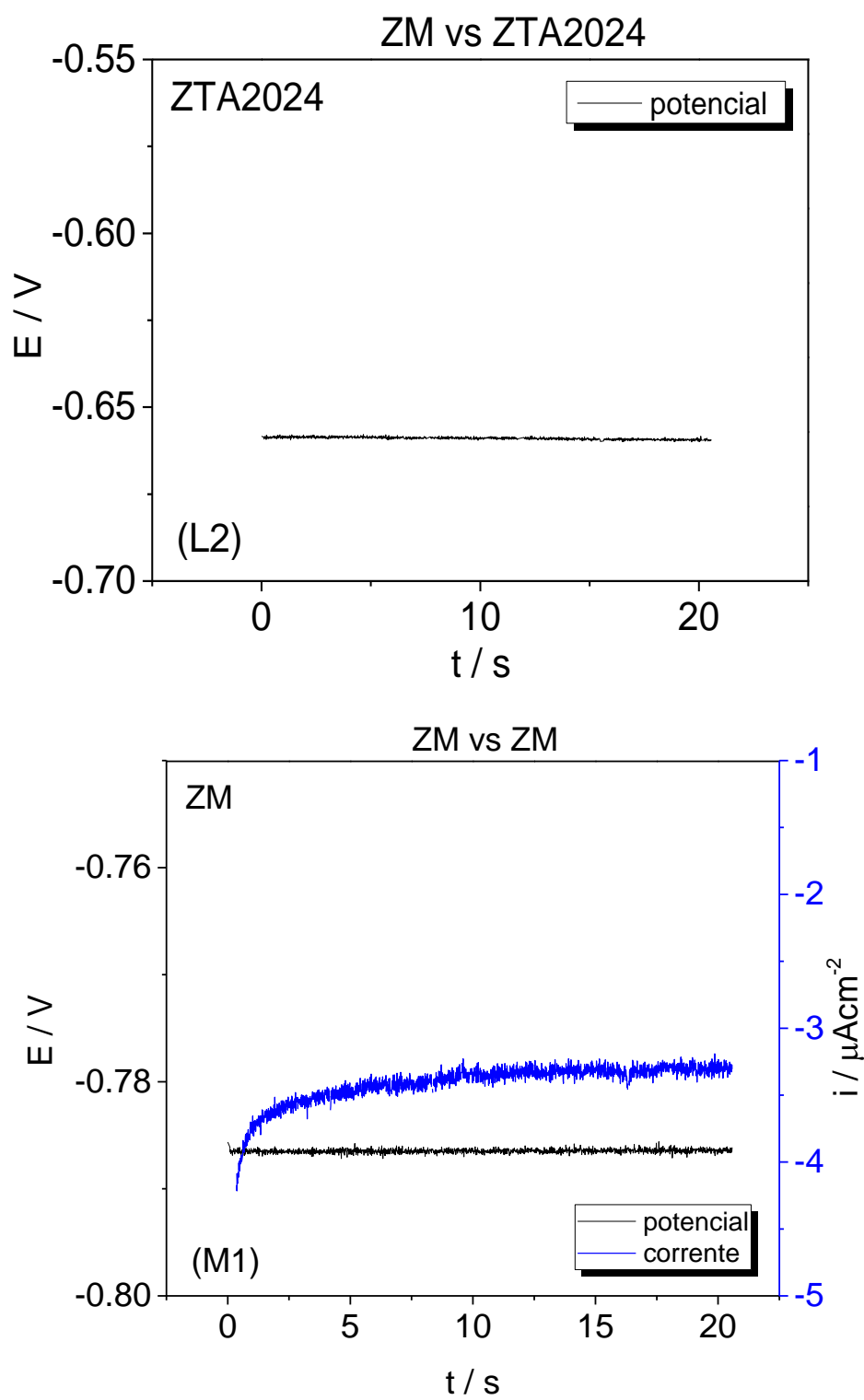


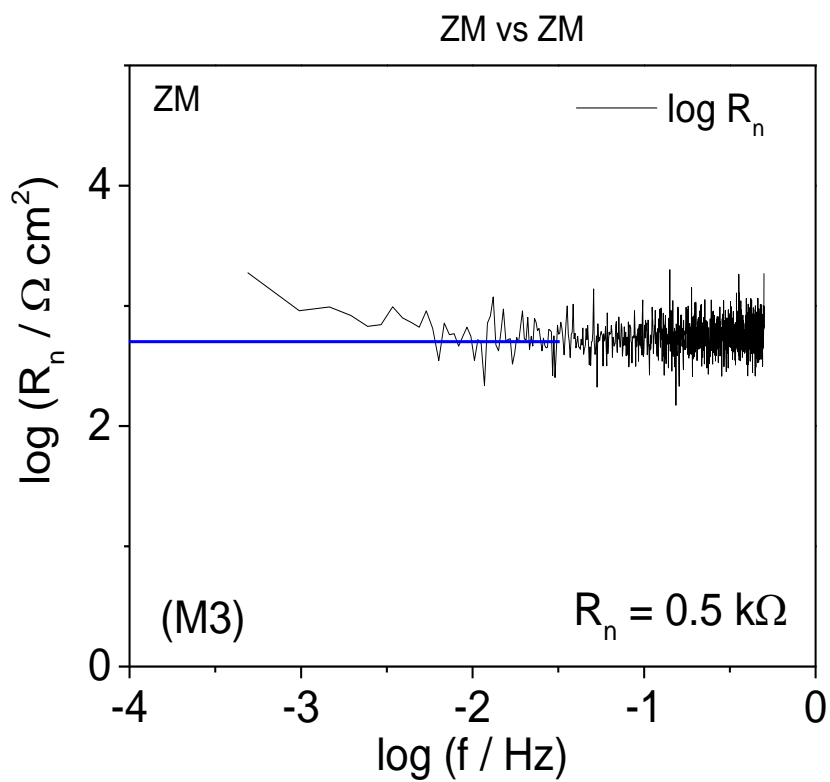
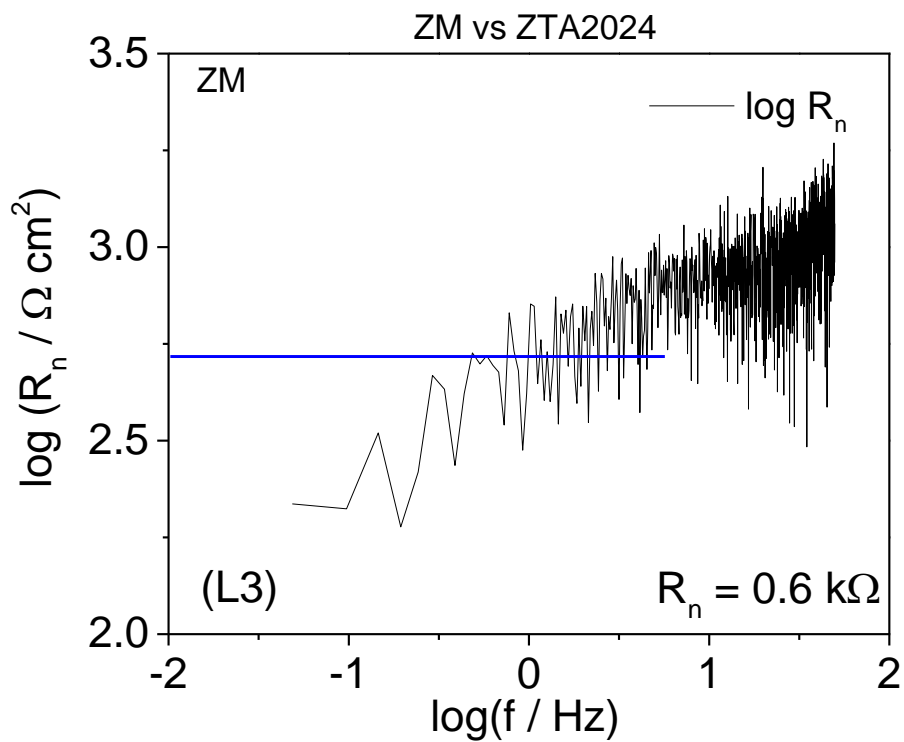


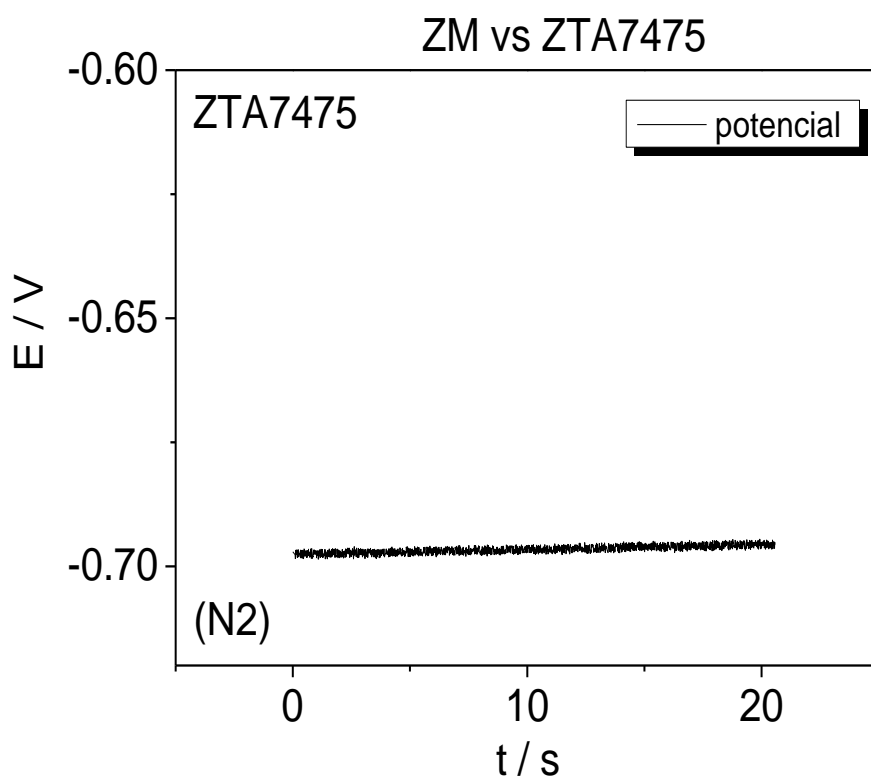
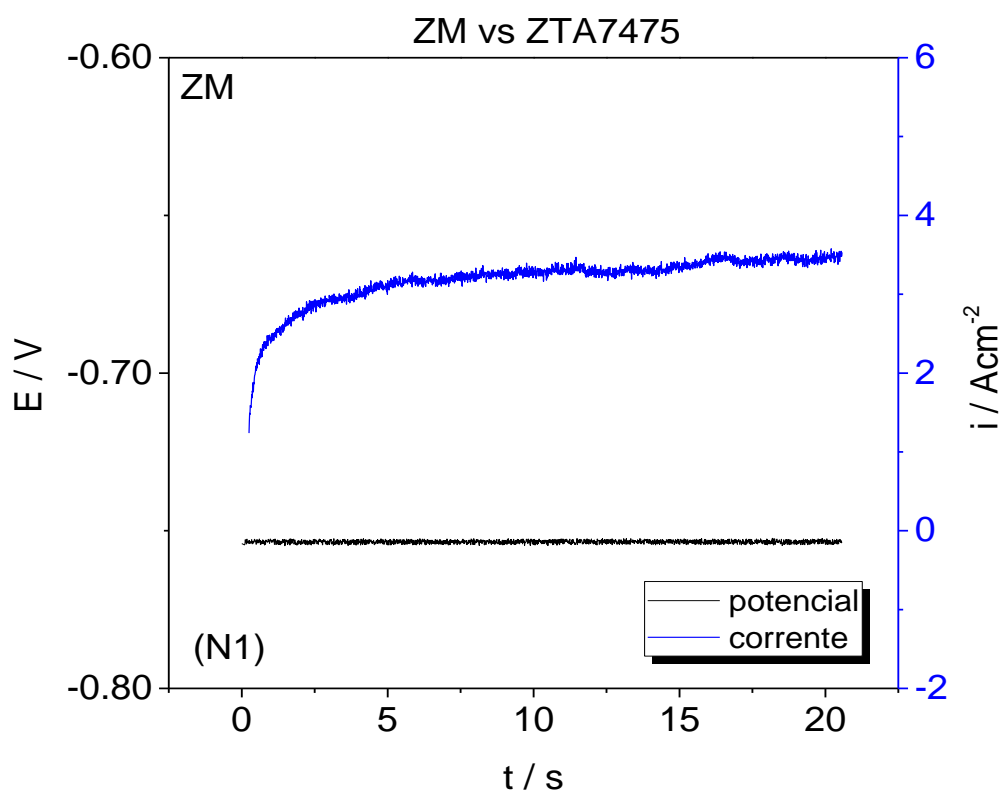


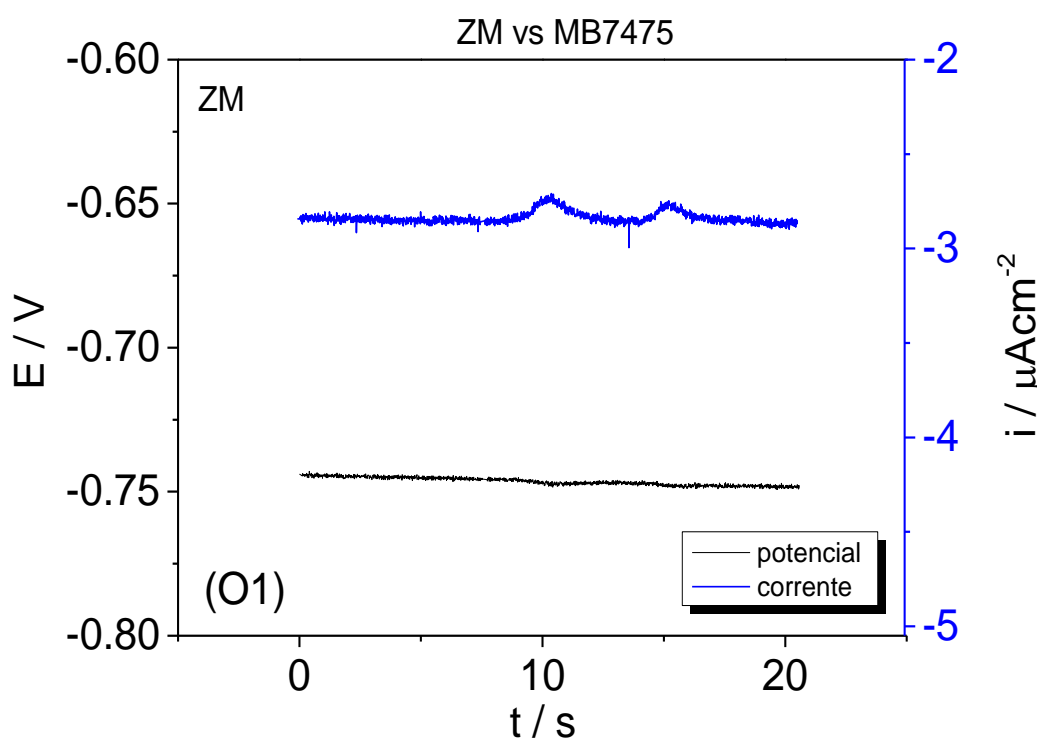
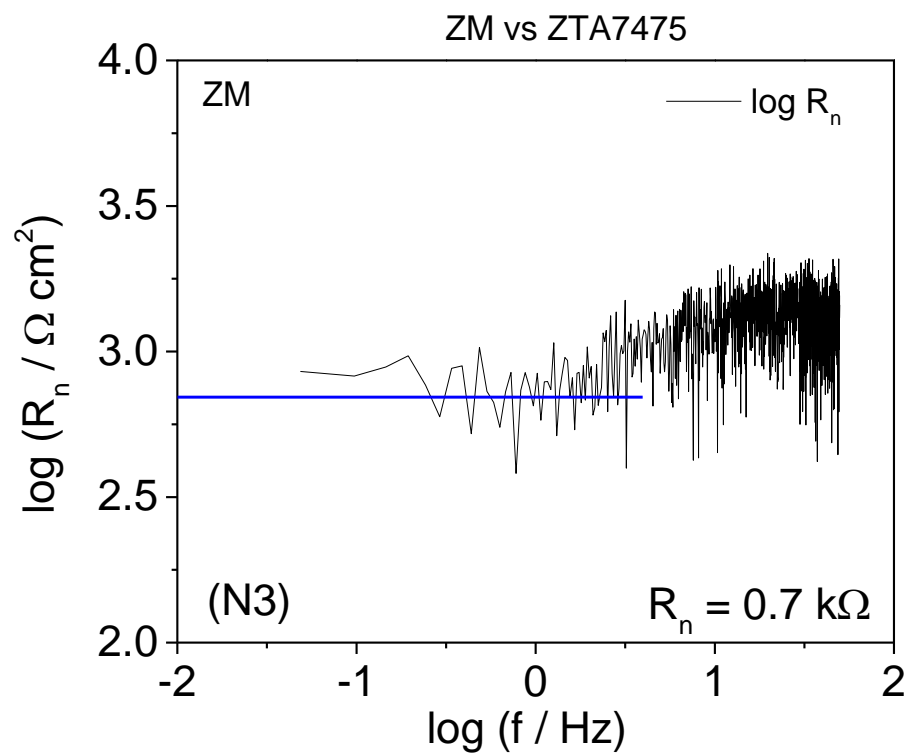


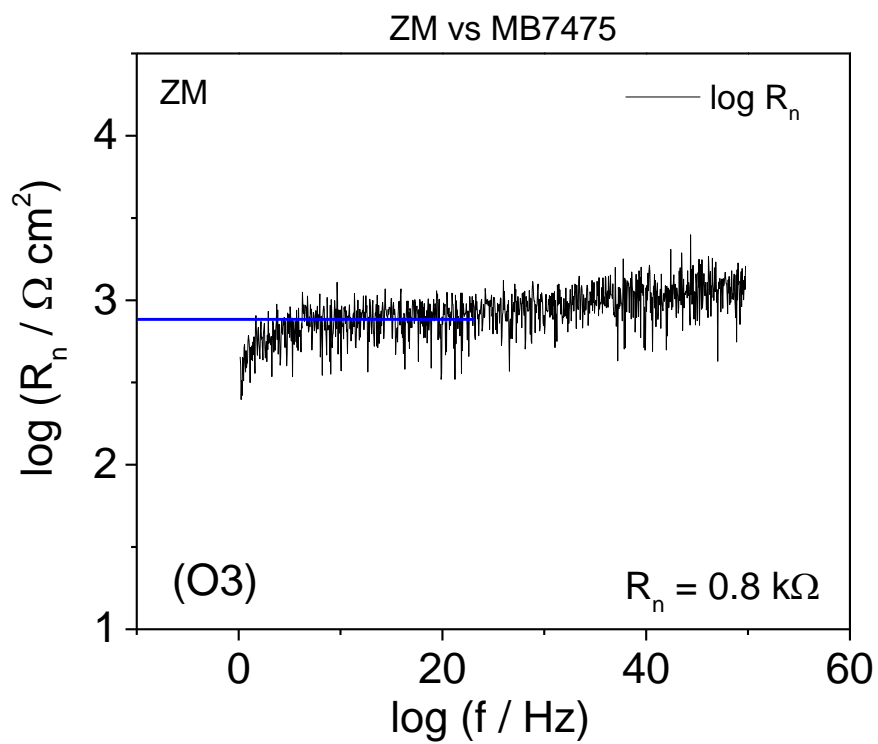
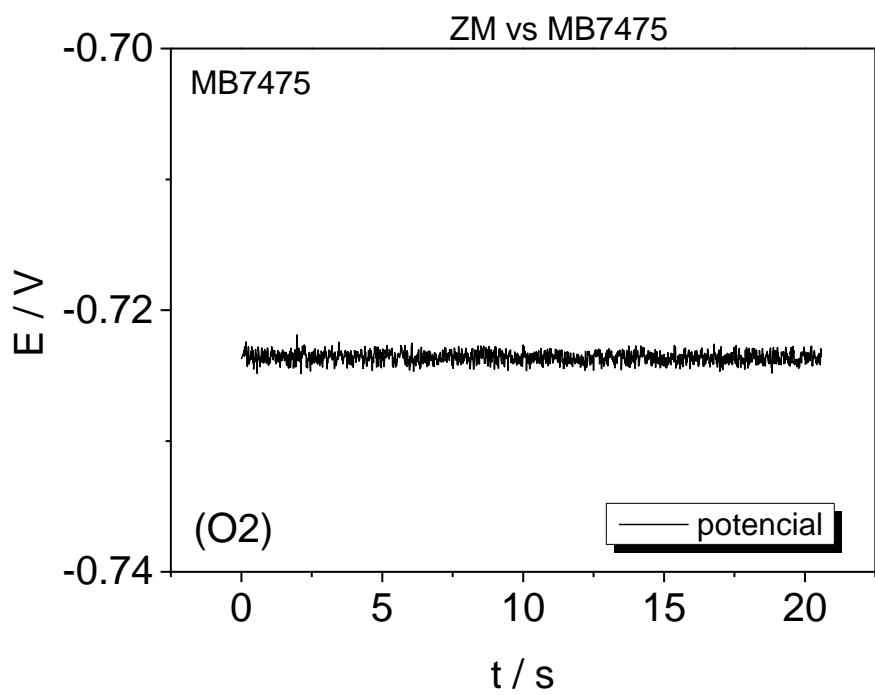


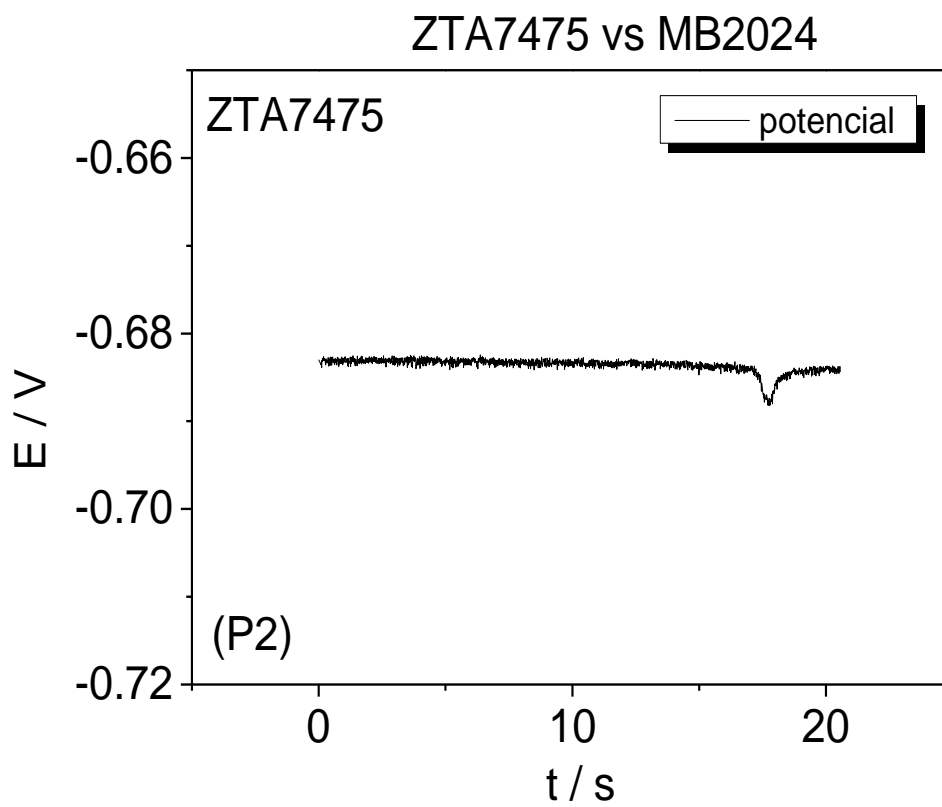
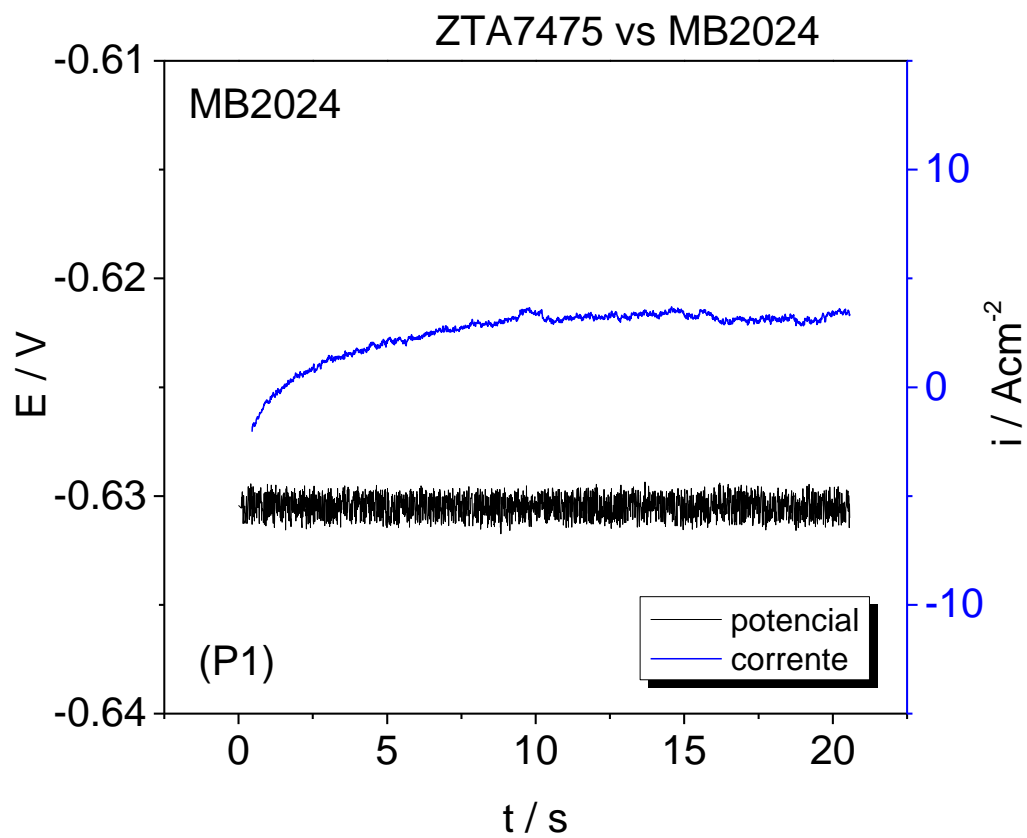


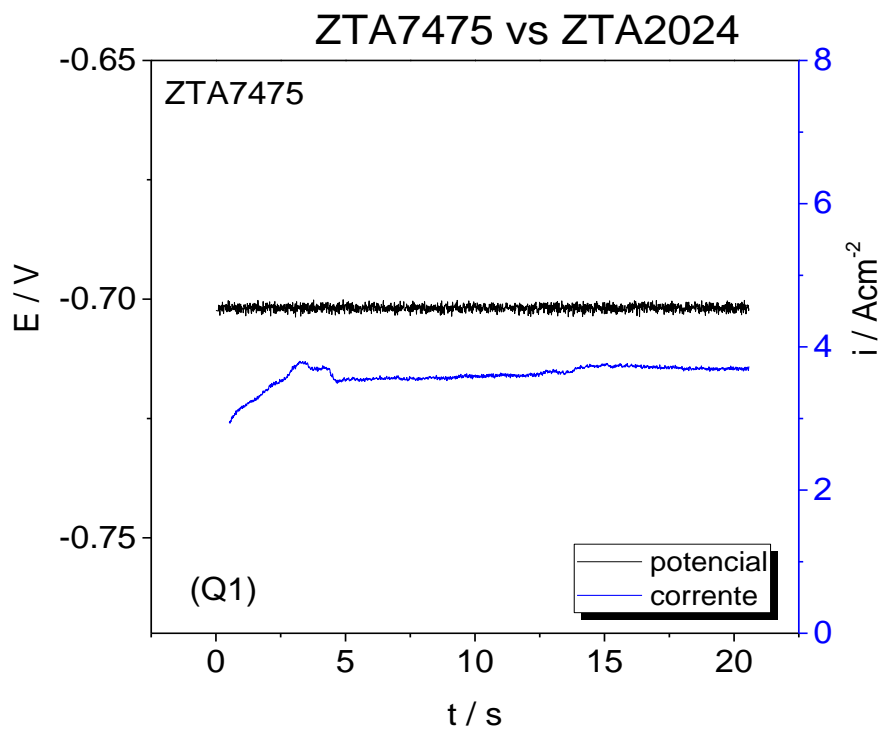
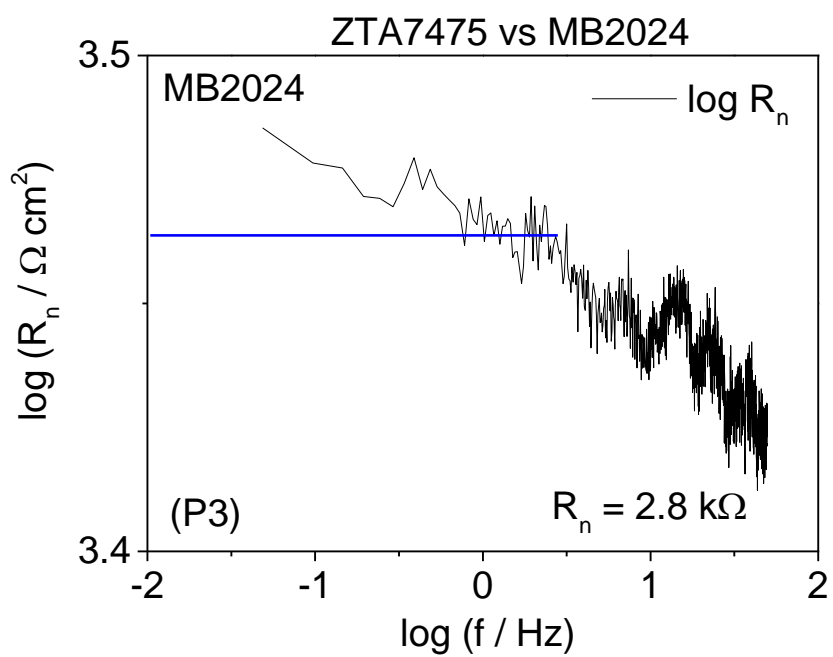


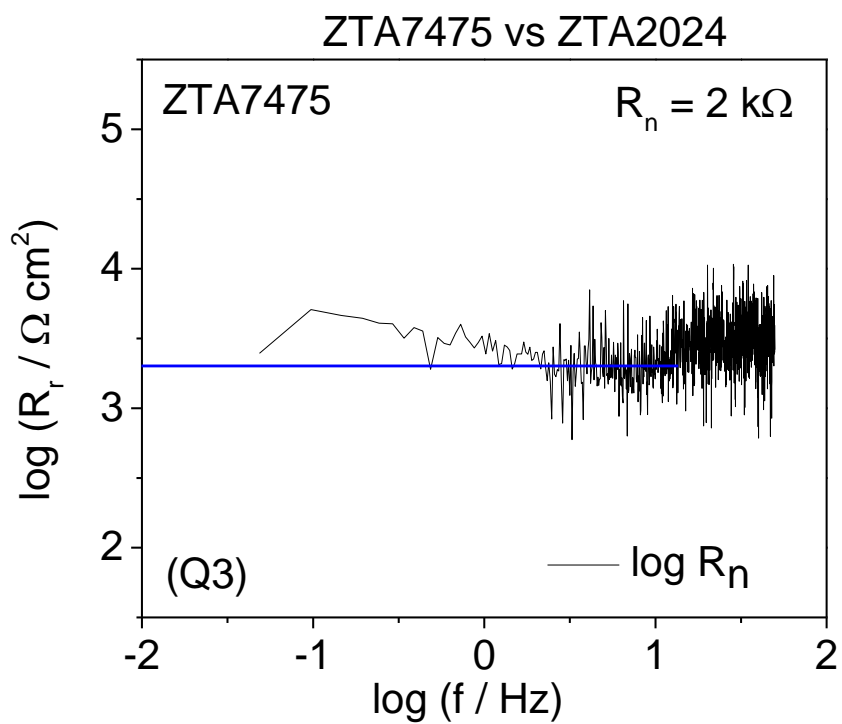
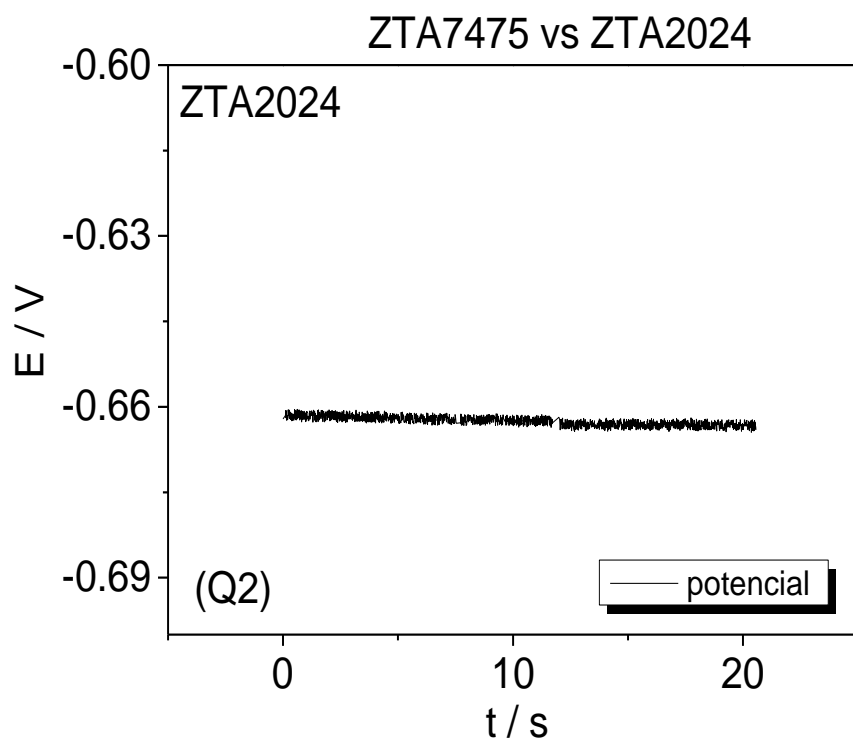


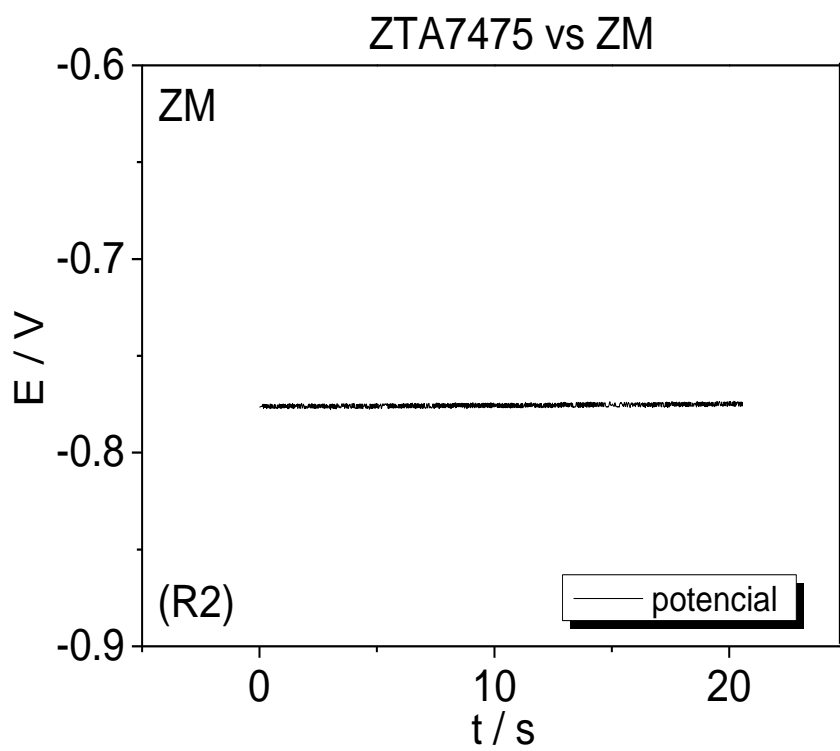
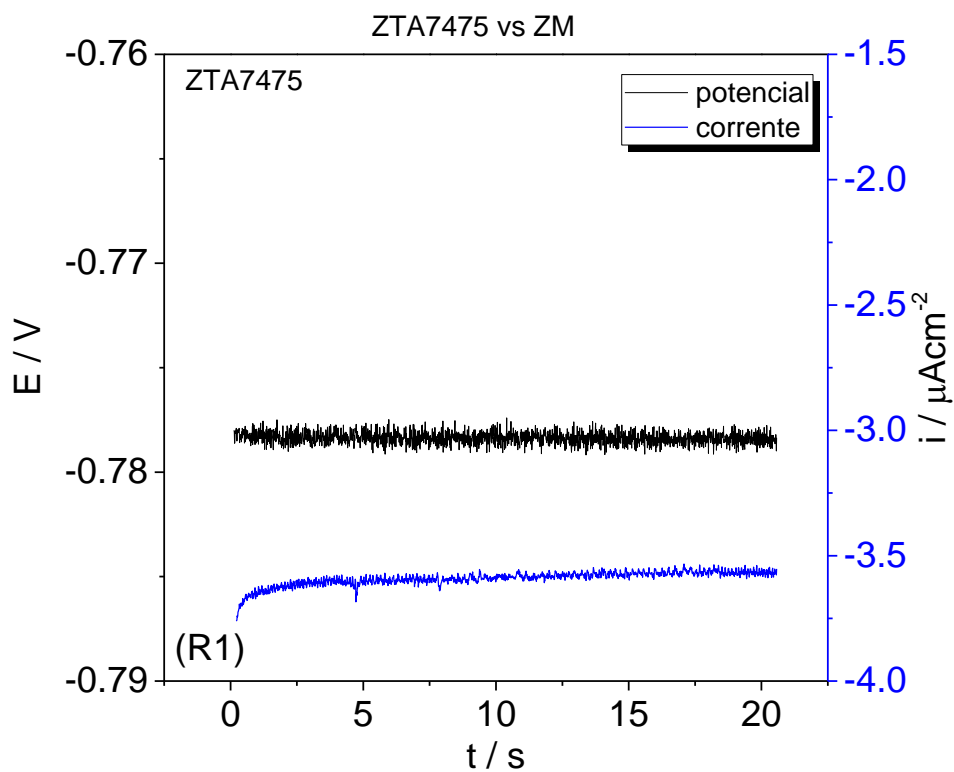


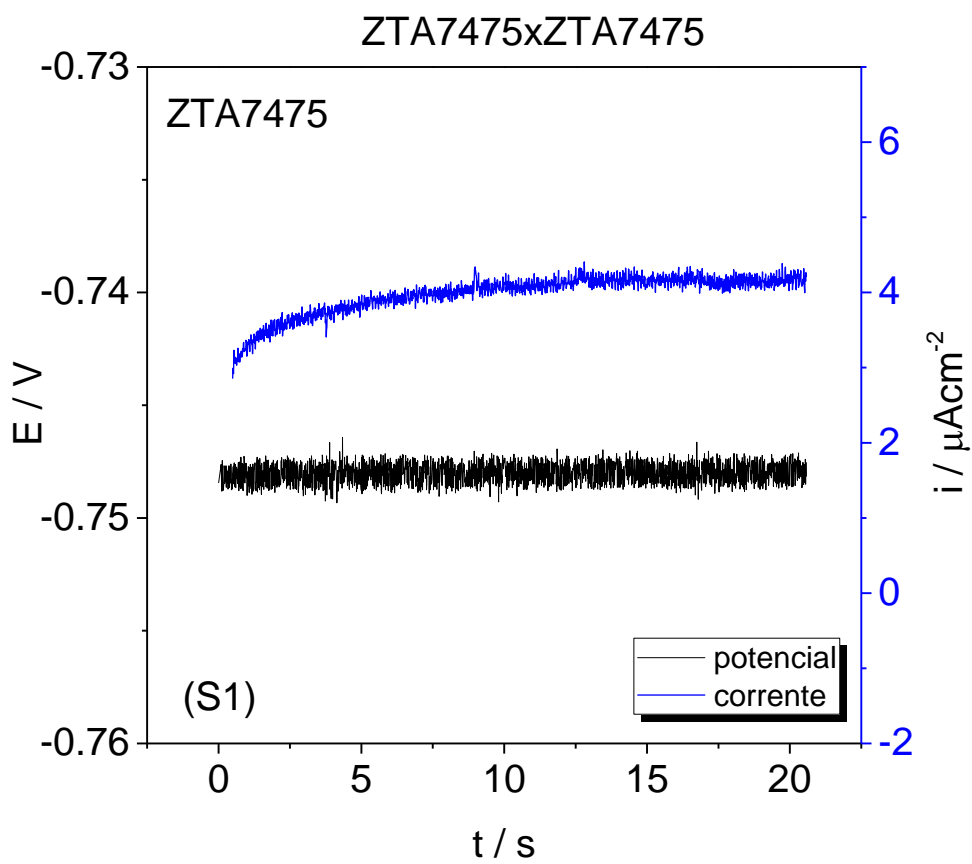
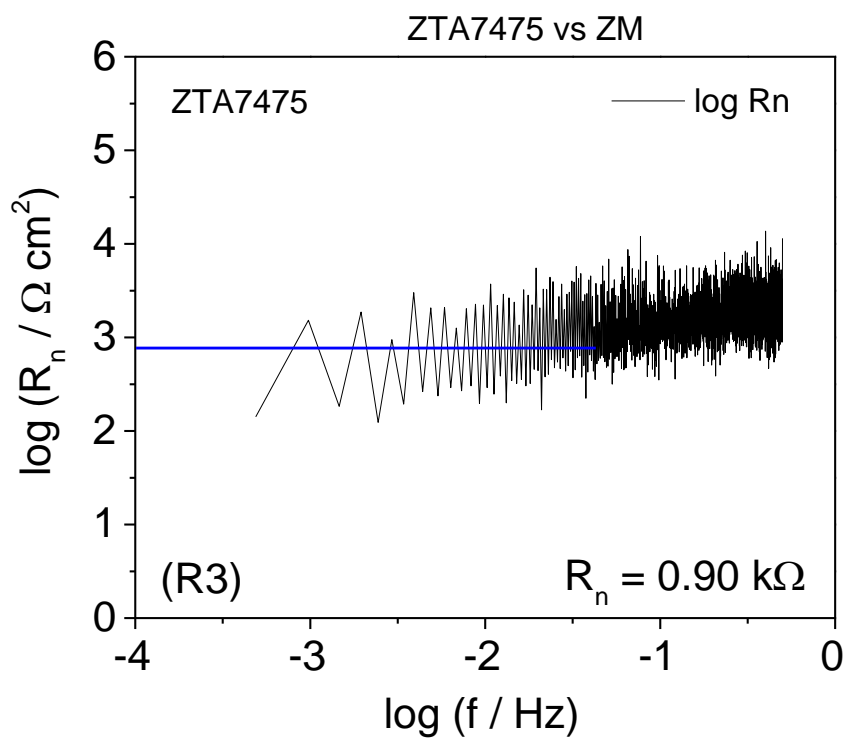


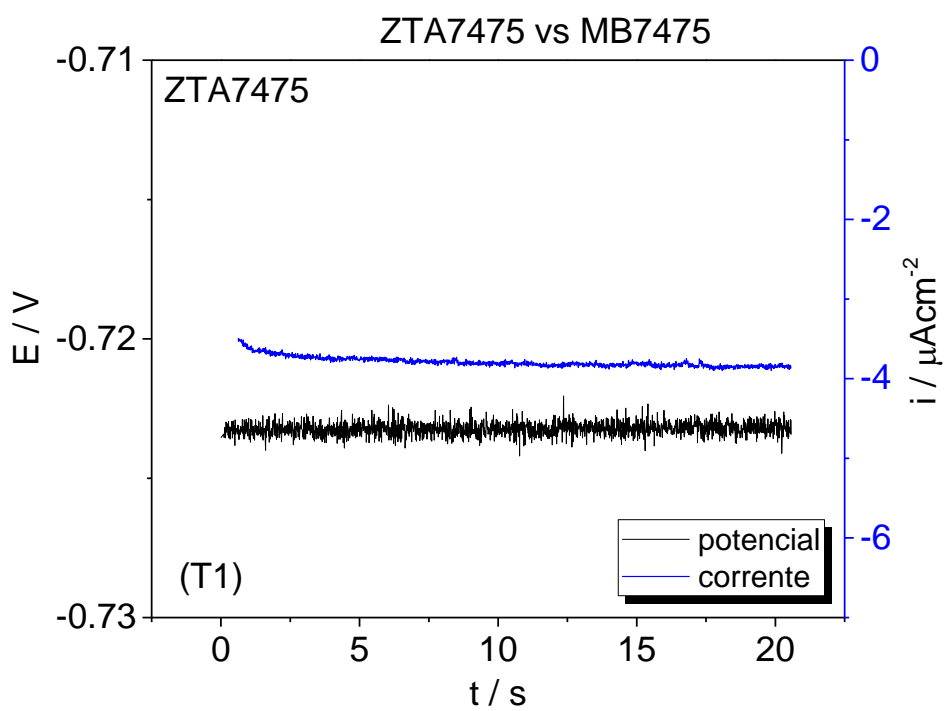
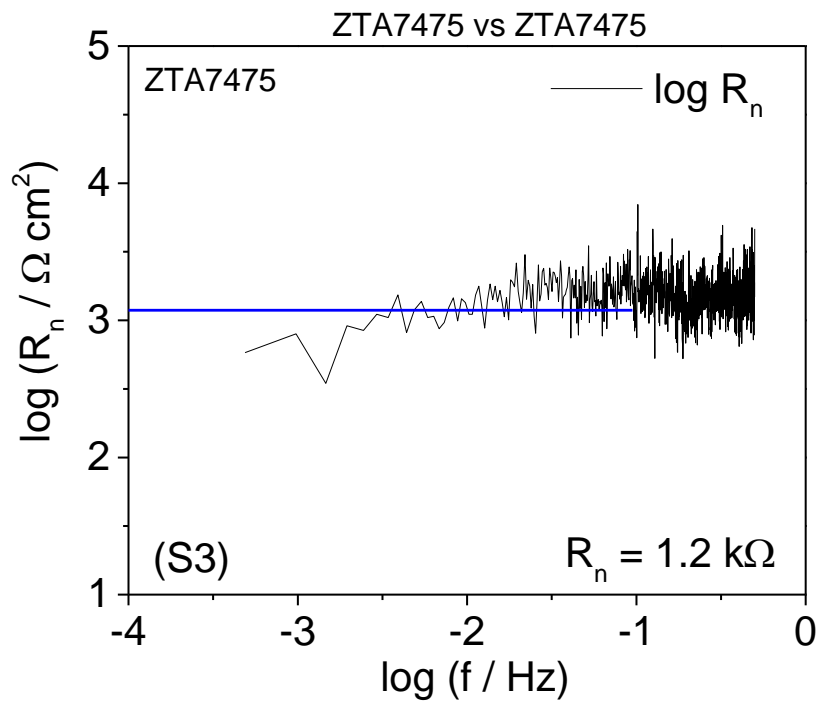


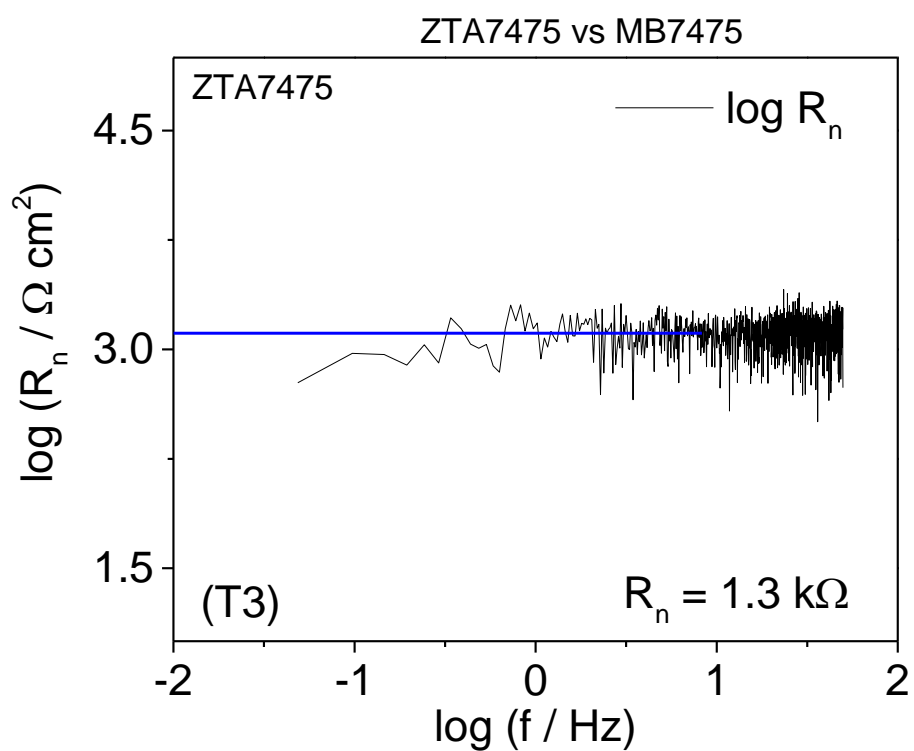
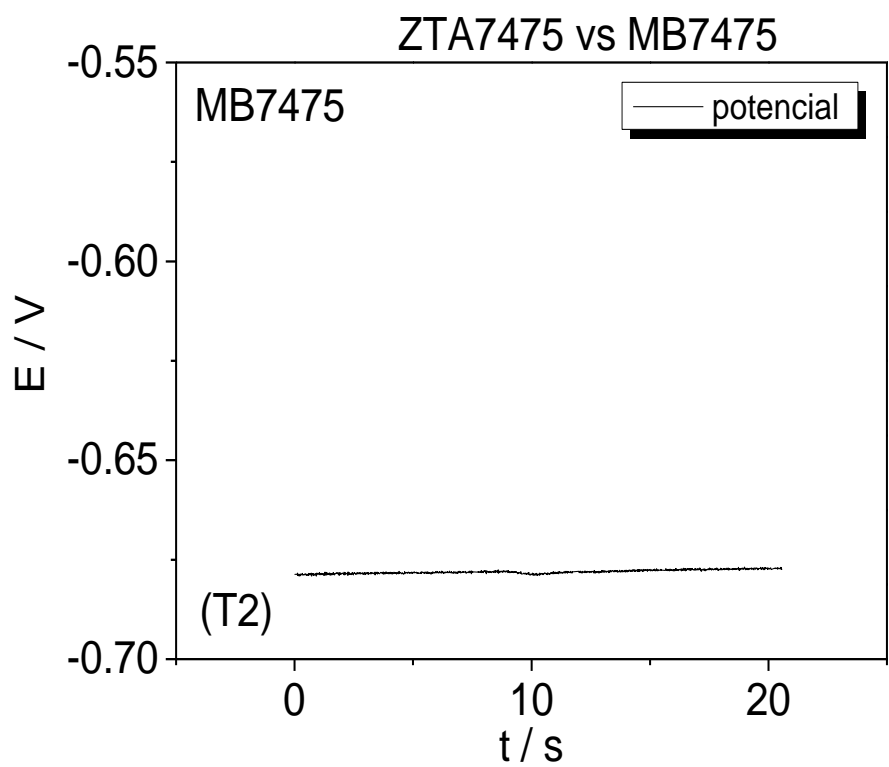


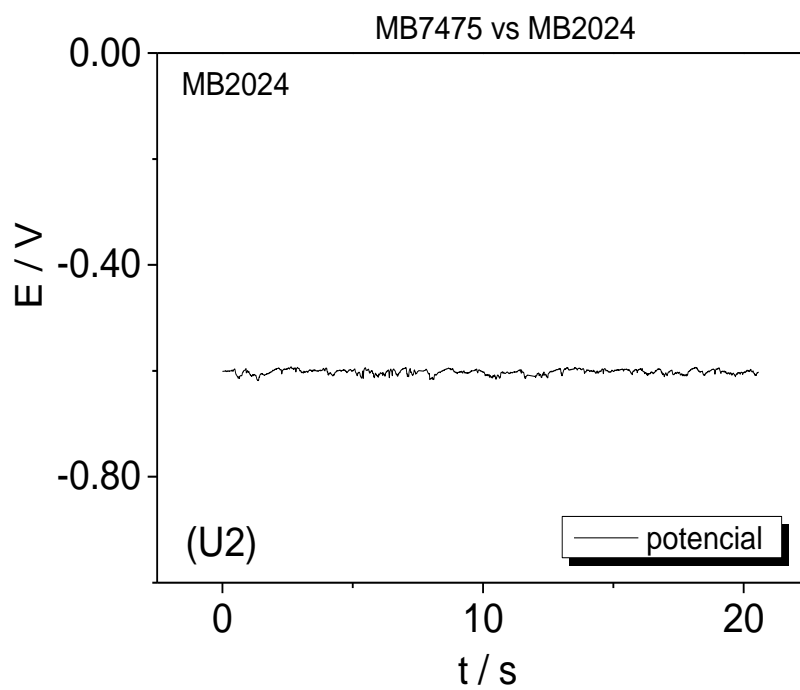
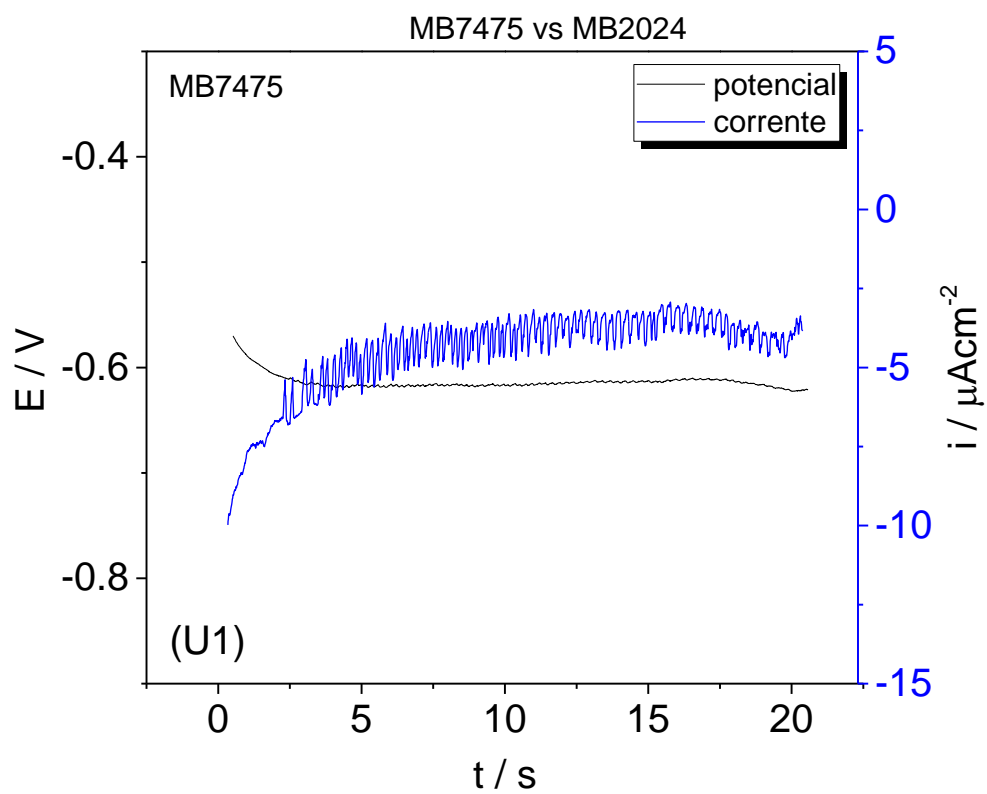


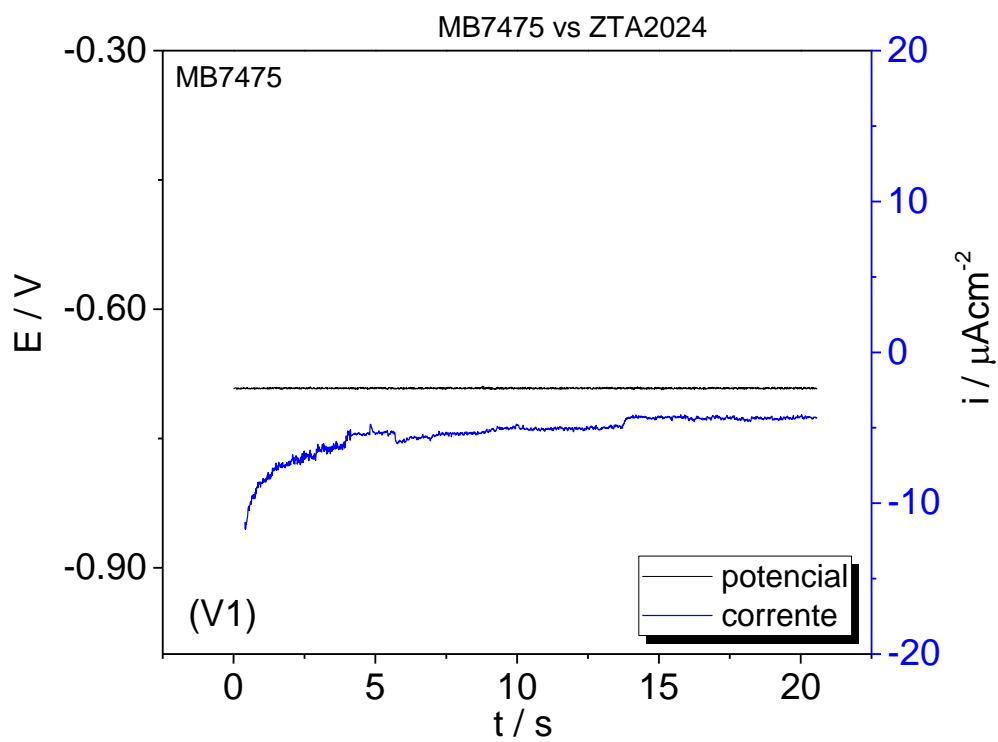
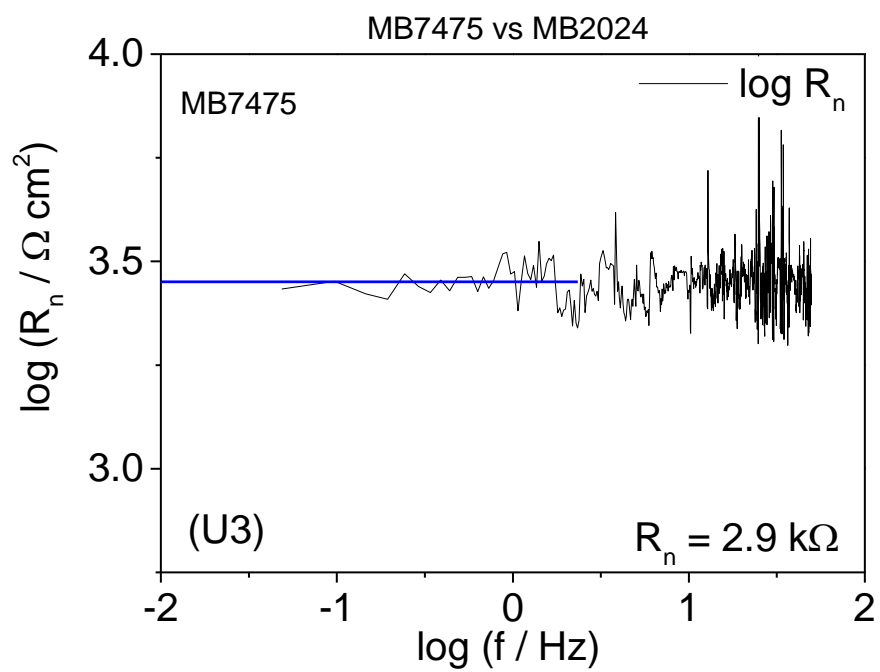


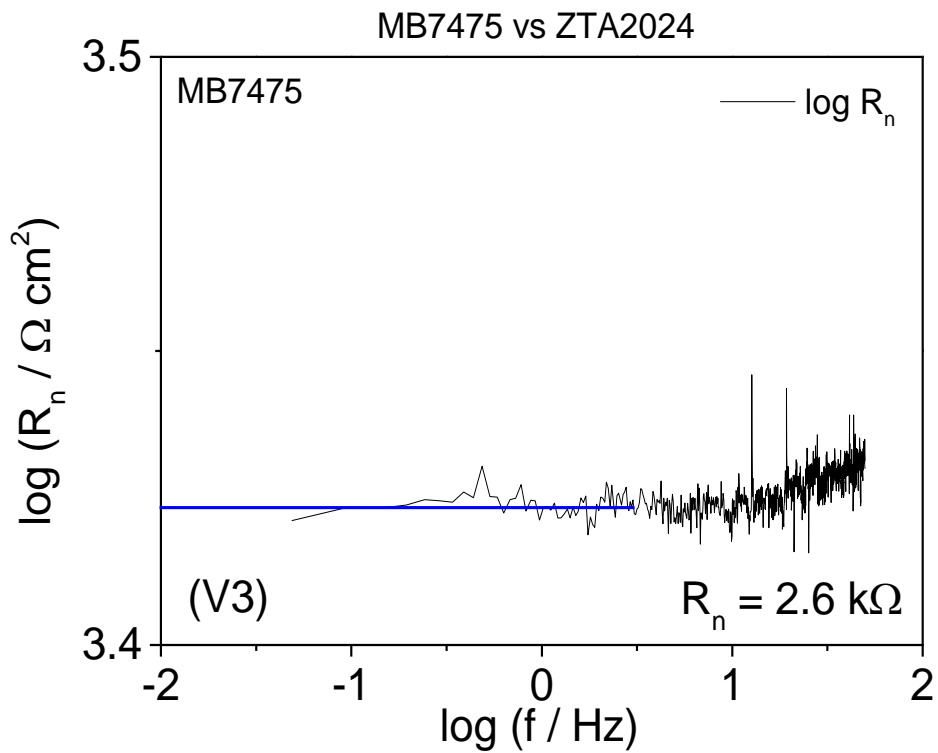
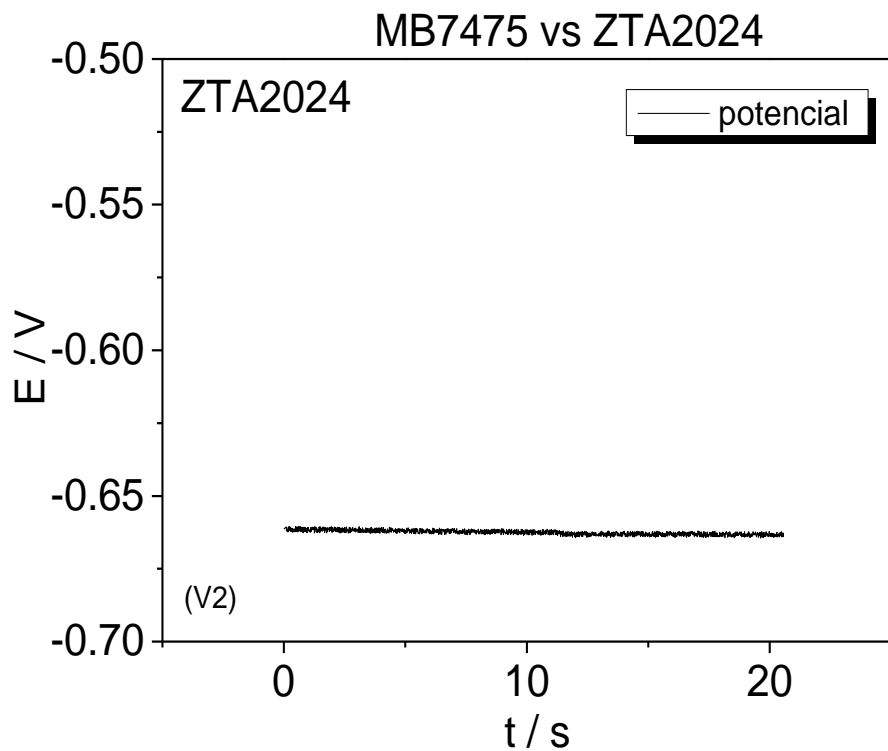


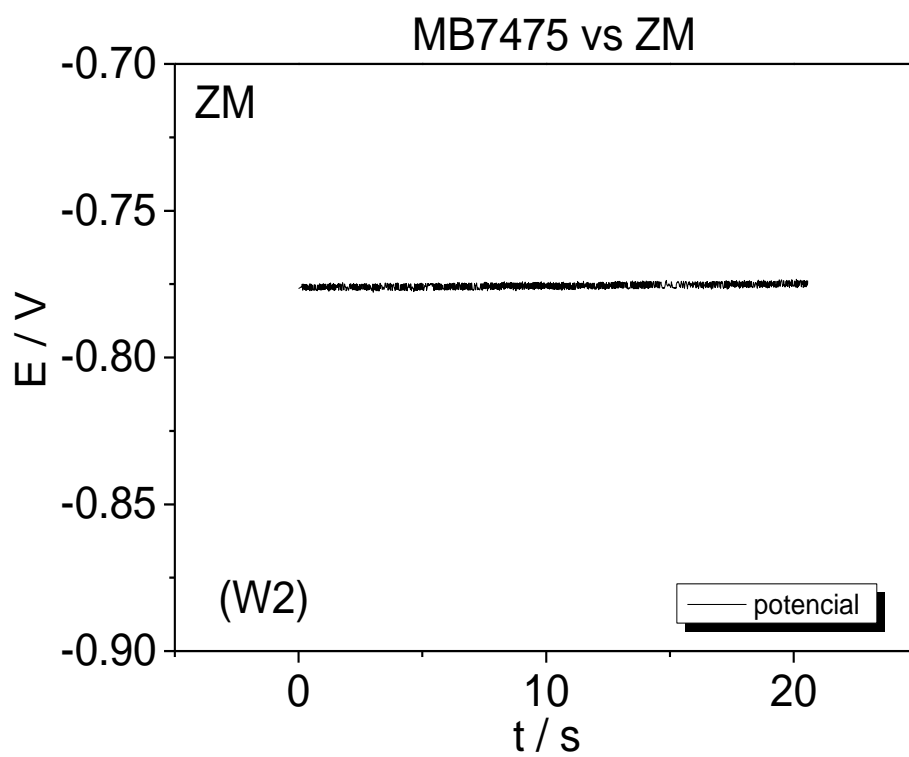
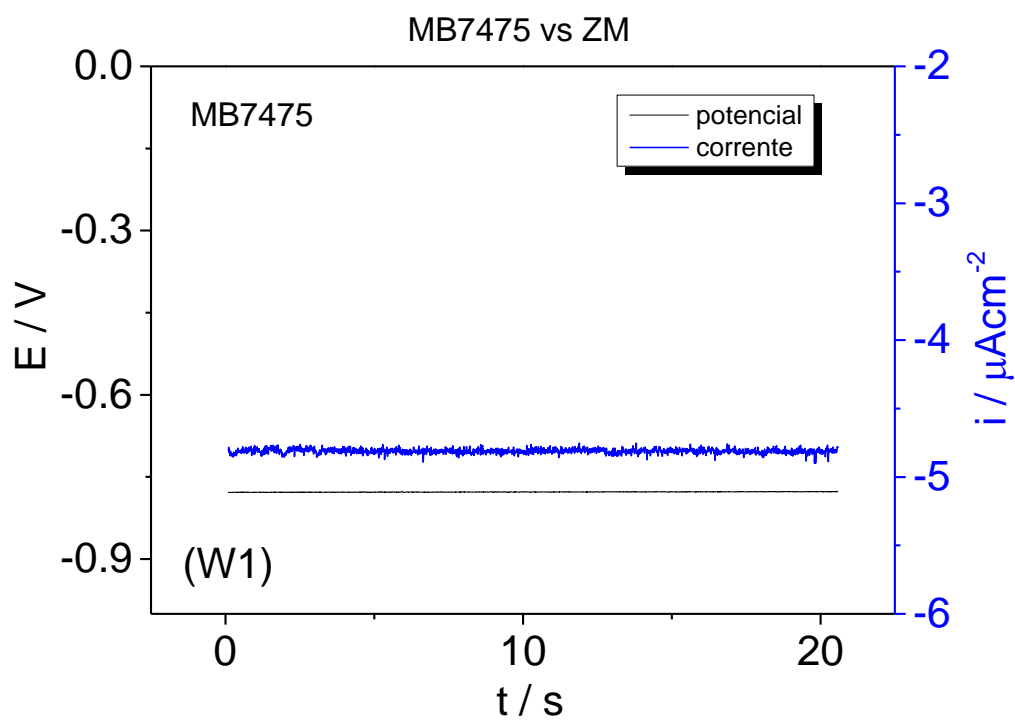


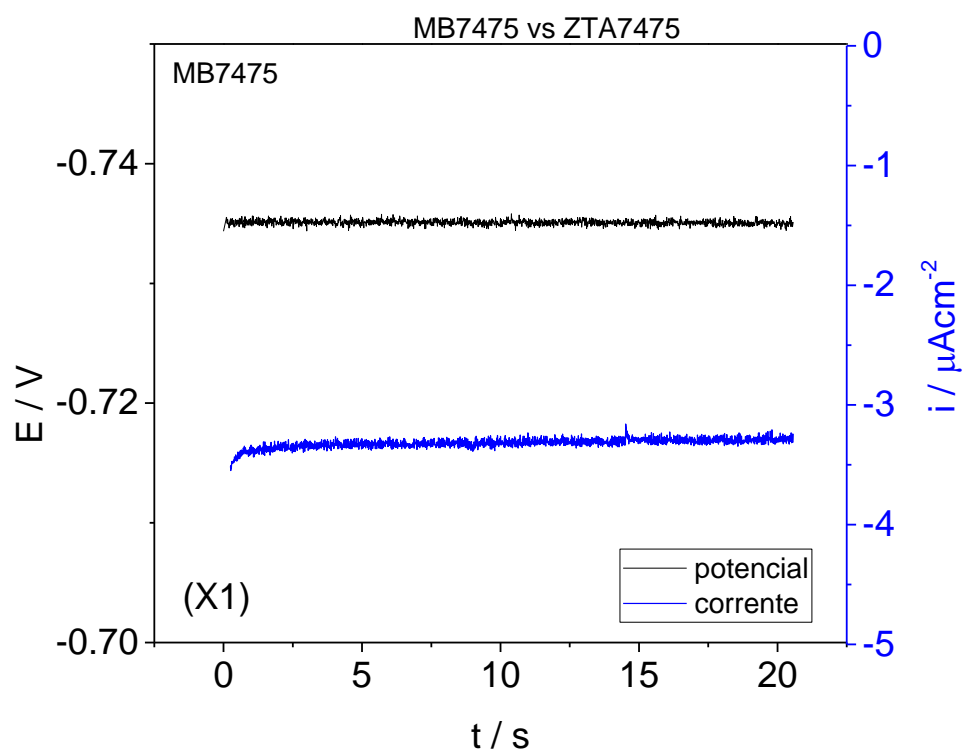
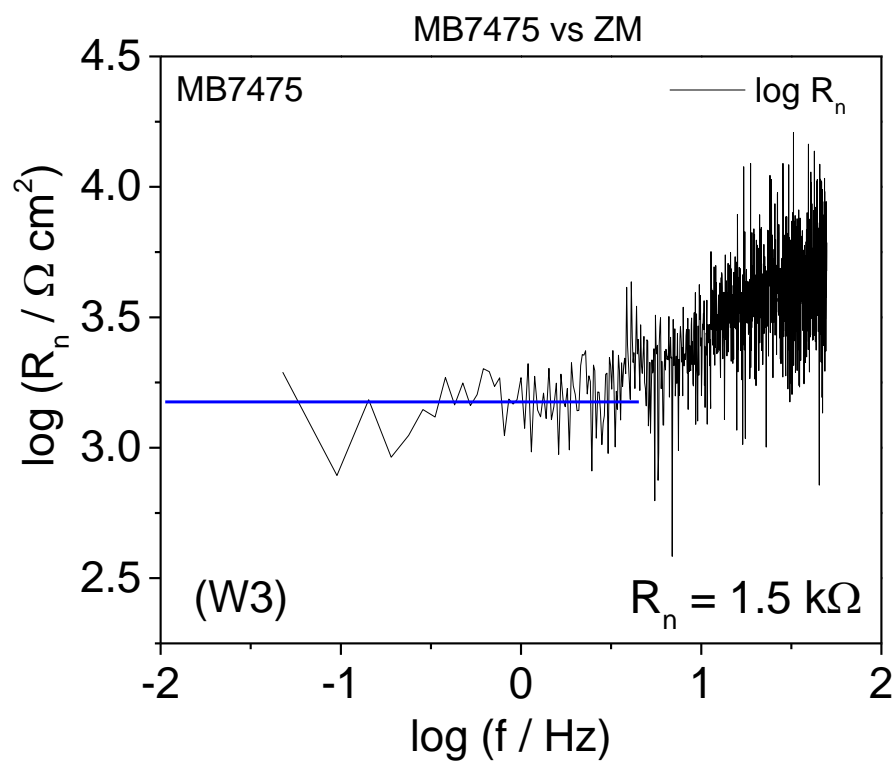


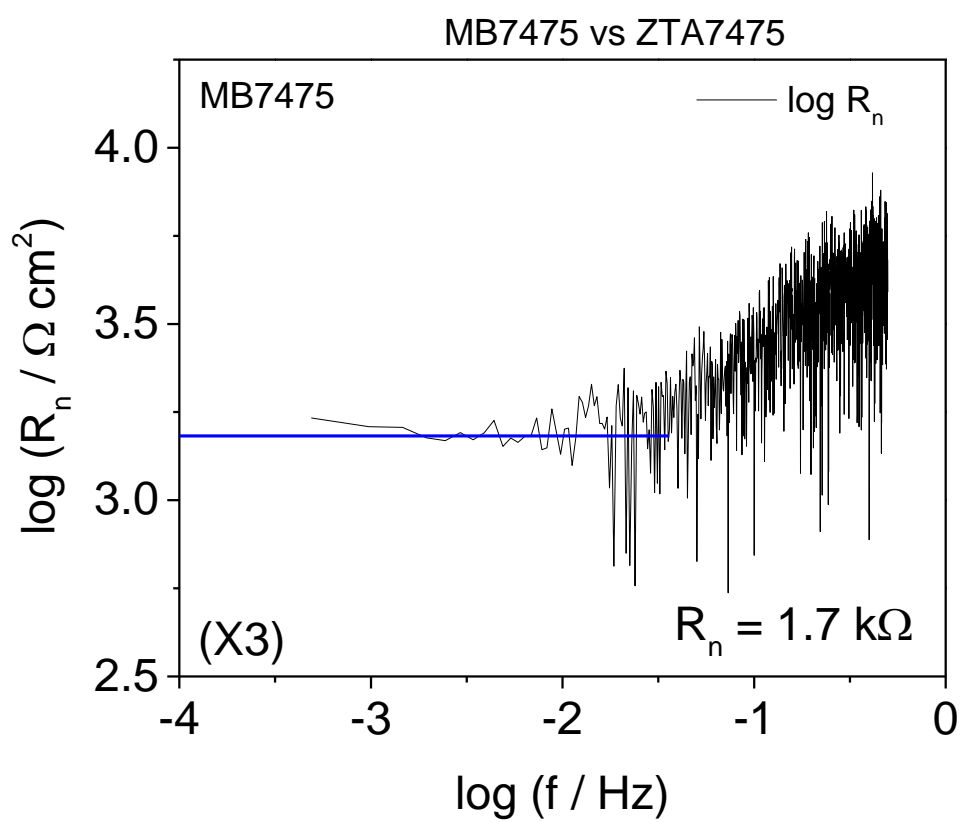
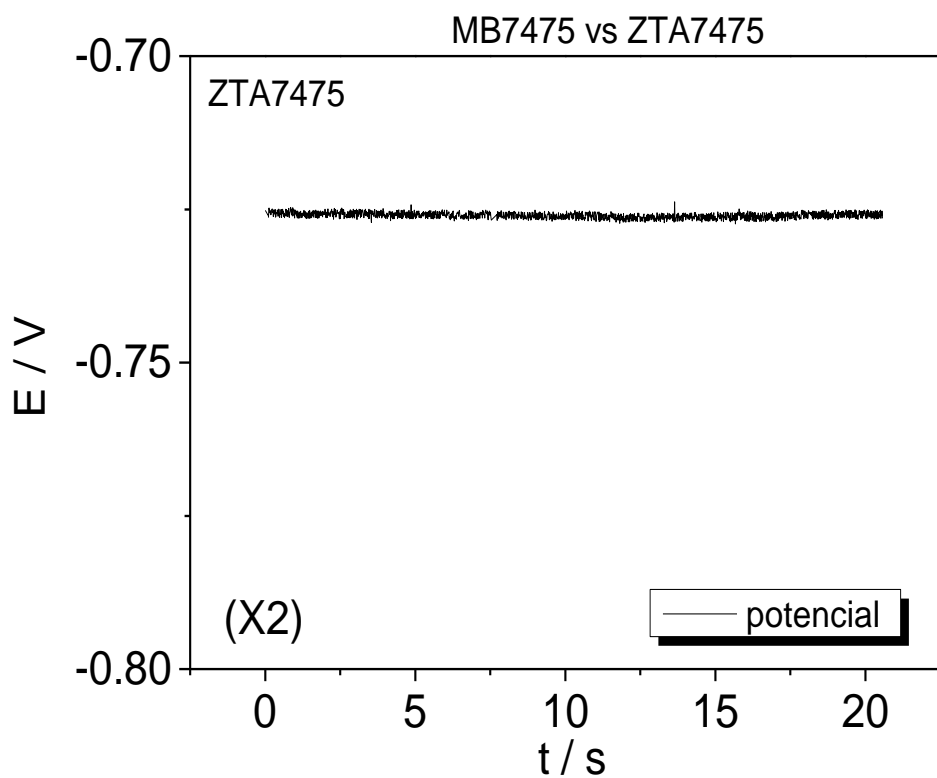


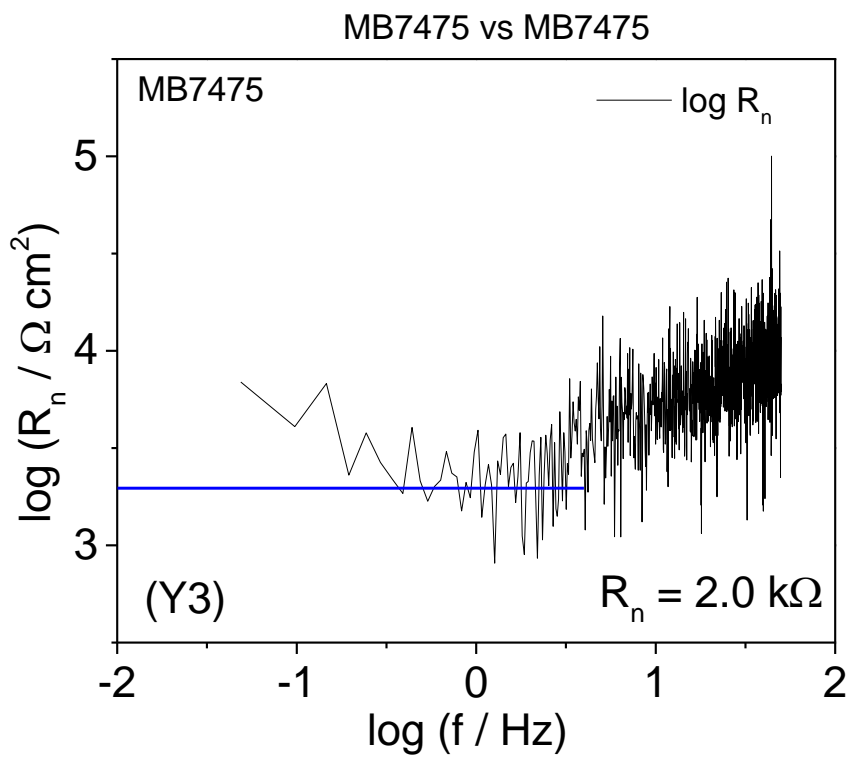
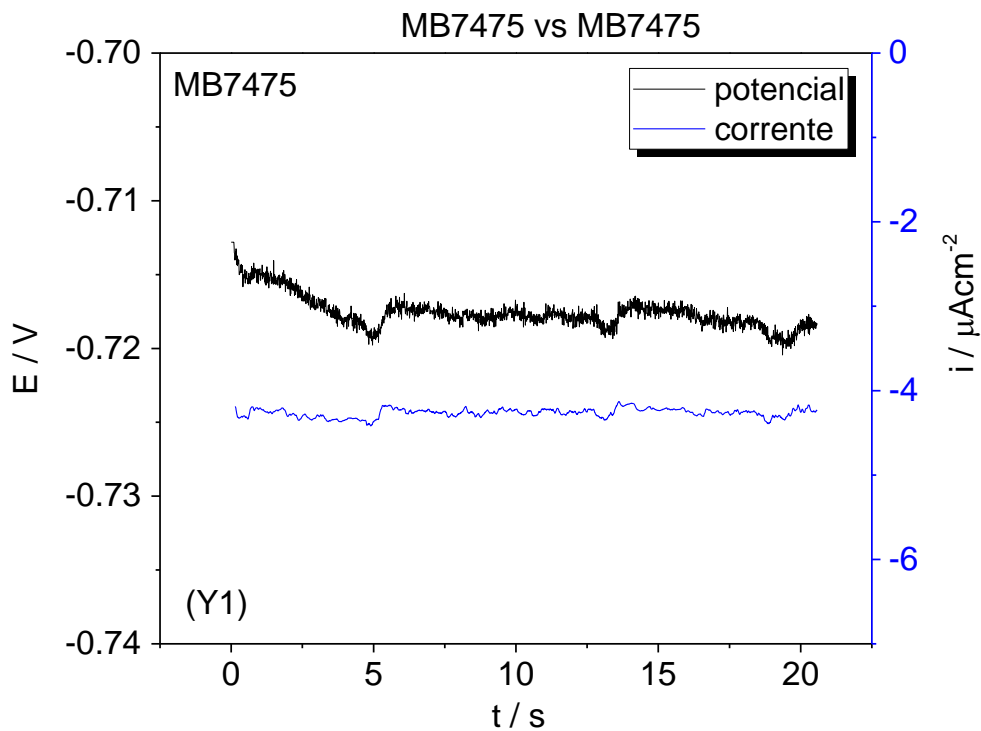












Fonte: Autor