

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 27/03/2020.

**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 SADAO FUGIVARA

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



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

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.

- 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.

- 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.

- 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.

- 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.

- 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.

- 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.

- NÇALVES, 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).

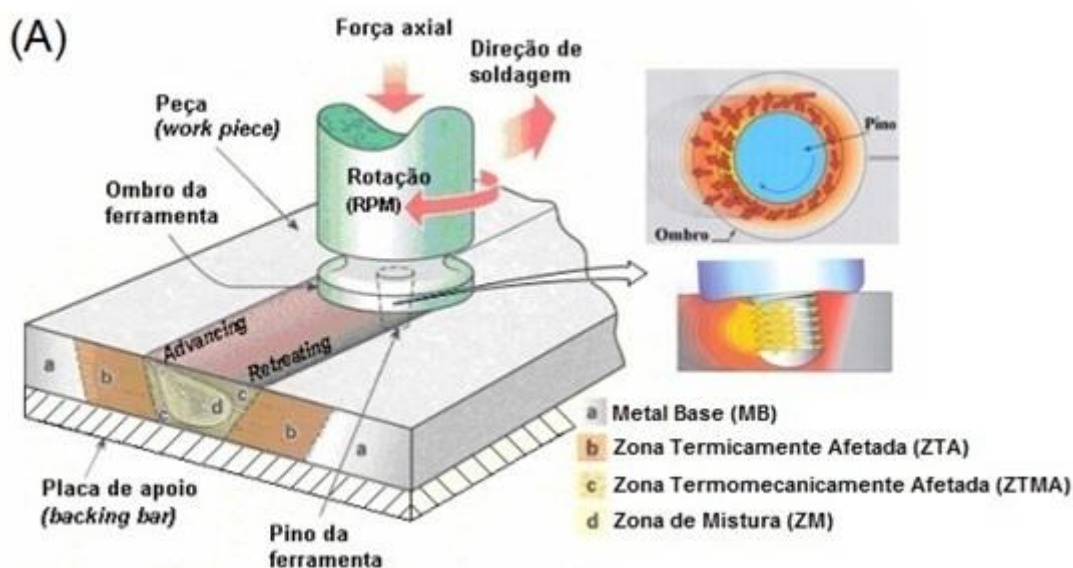
A soldagem por fricção e mistura (FSW) tem se mostrado uma alta eficiência na soldagem de ligas de alumínio das séries 2xxx e 7xxx, que devido à sua elevada resistência mecânica são empregadas em estruturas de ligas de alumínio na indústria aeronáutica e automotiva. Nas ligas de alumínio não é possível 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.

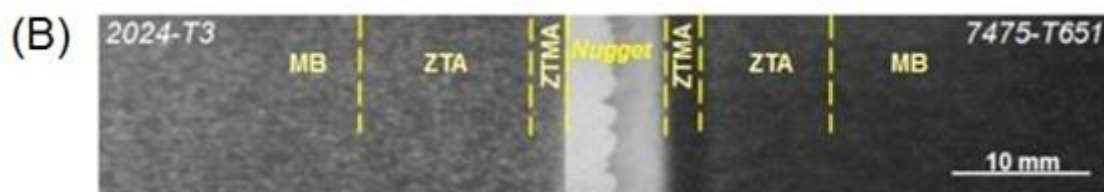
A soldagem por FSW (Figura 1A) não envolve fusão, cuja temperatura chega até 80% deste ponto, além de não incluir outro metal na estrutura, e com isso, obtém-se soldas mais resistentes e praticamente livres de defeitos. Na região de solda, a junção no estado sólido entre as partes ocorre devido à energia 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,

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.

LUMSDEM, 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 Apply 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.