Leandro Duarte Bisanha

Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F utilizando bicamadas do tipo polianilina e camadas de cerato

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Leandro Duarte Bisanha*

Data: 12/02/2014

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Bisanha, Leandro Duarte

Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F utilizando bicamadas do tipo polianilina e camadas de cerato / Leandro Duarte Bisanha. – São Carlos, 2014.
197 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur De Jesus Motheo

1. Corrosão. 2. Ligas de alumínio. 3. Polianilina. 4. Cerato. 5. Bicamadas. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicatória

À minha família e aos meus estimados amigos, que depositaram em mim todo apoio e confiança durante o desenvolvimento do trabalho de doutorado.

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar e por tudo;

Ao Prof. Artur de Jesus Motheo pela orientação, amizade e pela confiança;

À Profa. Dra. Sandra Regina de Moraes pela co-orientação desde a iniciação científica, pela amizade conquistada e pelos vários conselhos;

Aos meus pais Ézio e Maria José, meus irmãos Alexandre e Renata, meu sobrinho João Victor, meu primo João Carlos e minha tia Ruth pelo apoio e carinho;

À Aninha e a Dai pela grande amizade, por terem se tornado minha família em São Carlos, sendo estudando, fazendo almoços, lendo e apontando sugestões para tese ou indo a um barzinho para filosofar sobre o futuro e a vida;

À Profa. Dra. Eny Maria Vieira e a Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella (Teca) por tornar a universidade um ambiente mais acolhedor;

Aos meus amigos desde a graduação (turma 2004): Adriano (Gabirú), Denis (Furo), Alexandre (Preto), André (Miguel), Gustavo (Troço), Marina (Má), Mariana (Mari), Tatiane (Tati), Luiza, Rafa, Ná, Fran, Suellen, Kelly, Diana, Viet e Vitão. Que nossa amizade perdure por muitos e muitos anos e que possamos sempre nos reencontros vivenciar e relembrar diversas histórias;

Aos amigos de São Carlos: Rodrigo (Barbieri), Elton Sitta, Rapha Gava, Bixo, Vanessa, Zé Mario, Naíza, Gustavo, Alessandra (Alê) e Soninha pelos momentos de descontração e diversão;

Ao Douglas e o Luciano pela amizade, ajuda e por tornar o laboratório um lugar mais divertido;

Ao Rodrigo (T.G.) e à Eveline pelas dicas desde que comecei a trabalhar no LEQI, pela amizade e diversão nos nossos *happy hours*;

À Kamila, pela amizade, por poder participar de sua co-orientação durante o período de iniciação científica, e por me encher de orgulho ao fechar com nota 10 na disciplina Monografia, onde apresentou os resultados obtidos durante os 2 anos de trabalho no grupo;

Aos colegas de laboratório: Miriam, Eli, Castelo Branco, Carlos, Andrés, Kenia, Leila, Livia e Josias;

میں اپنے پاکستانی دوست سجاد اور صائمہ کا شکر گزار ہوں، جنہوں نے تجربہ گاہ میں خوشگوار ماحول فراہم کیا اور انہوں نے مجھے نظر اتارنے کی اہمیت بتائی۔ اور ان سے مجھے اسلامی ثقافت جاننے کا موقع بھی ملا۔

(Agradeço meus amigos paquistaneses Saima e Sajjad por proporcionarem momentos de muita alegria no laboratório, por me ensinarem o valor de “nazar mat” e também por compartilhar um pouco da cultura muçulmana);

À Aline Chemin da Escola de Engenharia de Materiais – USP, pelo auxílio no ensaio de metalografia, pelas valiosas discussões sobre intermetálicos formados em ligas de alumínio e também, pelos trabalhos em parceria;

A todos os funcionários do IQSC – USP que contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira e o Dr. Alexsandro Mendes Zimer do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), por compartilhar seu conhecimento sobre a montagem e utilização da técnica de microscopia óptica *in situ*;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Resumo

O desenvolvimento de novos revestimentos ou métodos de proteção considerados ambientalmente amigáveis é extremamente importante para a substituição das eficientes camadas de conversão do cromo, as quais são amplamente utilizadas para proteção anticorrosiva do alumínio e suas ligas. Entre as alternativas relatadas na literatura, podemos destacar a aplicação de filmes de polianilina (PAni) e o uso de camadas de conversão de cério. Neste trabalho é proposta a utilização de revestimentos do tipo bicamadas formada pela combinação de: 1) duas camadas de polianilina ou 2) camadas de conversão de cério (depositadas pelo método *electroless* ou catodicamente) e filmes de PAni para proteção contra a corrosão das ligas de alumínio AA7075–T6 e AA8006–F em meio aquoso contendo íons cloreto. Nos ensaios de corrosão foram utilizados o monitoramento do potencial de circuito aberto e a polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹. A superfície das ligas com e sem os recobrimentos foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Também foi realizado o teste de aderência dos filmes de PAni presentes nas bicamadas sobre as ligas estudadas. O revestimento bicamada composto por uma camada de filme de PAni quimicamente depositada e um filme *casting* de PAni apresenta excelente aderência sobre as ligas AA7075–T6 e AA8006–F e combina a proteção oferecida pelos filmes *casting* com a boa aderência dos filmes de PAni depositados quimicamente. O uso da bicamada de cerato *electroless* e PAni apresenta propriedades anticorrosivas inferiores quando comparadas ao filme de PAni aplicado diretamente sobre o substrato metálico, entretanto, o uso de cerato *electroless* melhora a aderência dos filmes *casting* de PAni sobre as ligas estudadas. O uso de bicamadas formadas por cerato depositado catodicamente e PAni sobre a liga AA8006–F apresenta valores de potencial de corrosão e potencial de pite inferiores ao do filme *casting* de PAni aplicado diretamente sobre o substrato metálico, enquanto que para a liga AA7075–T6 foram obtidas melhores propriedades anticorrosivas quando utilizada uma camada de cerato espessa (obtida utilizando uma solução de cério contendo 8 ou 25 µL mL⁻¹ de H₂O₂).

Abstract

The development of new coatings or protection methods considered environmentally friendly is extremely important to replace the efficient conversion layers of chromium, which are widely used for corrosion protection of aluminum and its alloys. Among the alternative methods reported in the literature, it can be highlighted the application of polyaniline (PAni) films and the use of cerium conversion layers. This work proposes the use of bi-layers based on: 1) two layers of polyanilines or 2) combination cerium conversion layers (deposited by electroless or cathodic electrodeposition) and PAni films for corrosion protection of AA7075-T6 and AA8006-F alloys in aqueous solutions containing chloride ions. Open circuit potential and potentiodynamic polarization curves were used for the corrosion tests, which were performed in 0.6 mol L⁻¹ NaCl solution. The surface of the alloys with and without the coatings were characterized by optical microscopy and scanning electronic microscopy. It was also performed the adhesion test of the PAni films present in the bi-layers on the studied alloys. The bi-layers formed by a layer of PAni chemically deposited and a layer of PAni film exhibited excellent adhesion to the AA7075-T6 and AA8006-F alloys and combined the protection offered by the cast film of PAni with the good adhesion of PAni chemically deposited. The use of a bi-layer formed by cerium oxides (deposited by electroless) with PAni film as coating presented lower anticorrosive properties compared to the PAni films applied directly on the substrate, however, the use of the cerium layer improves the adhesion of the PAni films on the alloys. The use of bi-layers formed by electrodeposited cerium oxides and PAni films on AA8006-F showed corrosion potential and pitting potential lower when compared with the PAni film directly applied on the substrate, whereas for AA7075-T6, the best anticorrosive properties was obtained using a thick cerium layer (cerium solution containing 8 or 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ of H_2O_2).

Lista de figuras

Figura 1 – Diagrama de Pourbaix do alumínio	29
Figura 2 – Estrutura genérica da polianilina na forma base.....	34
Figura 3 – Dopagem da polianilina.....	35
Figura 4 – Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das sínteses química de polianilina.....	54
Figura 5 – Esquema experimental, ilustrando a célula eletroquímica montada sobre o microscópio óptico invertido para obtenção de imagens <i>in situ</i> durante os ensaios de corrosão.....	60
Figura 6 – Imagens ópticas das ligas AA7075-T6 e AA8006-F antes e após o ataque químico no ensaio metalográfico.....	62
Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV das ligas AA7075-T6 e AA8006-F.....	63
Figura 8 – Identificação das fases $Al_6(Mn,Fe)$ e $Al_3(Fe,Mn)$ em (a) pela razão de Fe:Mn e distribuição destes intermetálicos em (b) pelo mapeamento da superfície mostrando a razão Fe:Mn.....	65
Figura 9 – Micrografia obtida por MEV da liga AA8006-F com ampliação de 10.000x, sendo destacado na região 1, os precipitados $Al_6(Mn,Fe)$ e na região 2, os precipitados $Al_3(Fe,Mn)$	66
Figura 10 – Variação do potencial de circuito aberto da liga AA7075-T6 em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	67
Figura 11 – Imagens ópticas <i>in situ</i> da liga AA7075-T6 durante o monitoramento do PCA	67
Figura 12 – Variação do potencial de circuito aberto da liga AA8006-F em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	69
Figura 13 – Imagens ópticas <i>in situ</i> da liga AA8006-F durante o monitoramento do PCA	69
Figura 14 – Curvas de polarização das ligas AA7075-T6 e AA8006-F em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	70
Figura 15 – Microscopia óptica <i>in situ</i> da liga AA7075-T6 durante a curva de polarização	70
Figura 16 – Microscopia óptica <i>in situ</i> da liga AA8006-F durante a curva de polarização	71

Figura 17 – Imagem da superfície da liga AA7075-T6 obtida por MEV, após o ensaio de corrosão.....	73
Figura 18 – Imagens da superfície da liga AA8006-F obtidas por MEV, após o ensaio de corrosão	74
Figura 19 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PANi quimicamente depositada, (—) filme de PANi <i>casting</i> e (—) bicamada de PANi, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	75
Figura 20 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PANi quimicamente depositada, (—) filme de PANi <i>casting</i> e (—) bicamada de PANi, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	76
Figura 21 – Curva de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PANi quimicamente depositada, (—) filme de PANi <i>casting</i> e (—) bicamada de PANi, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	77
Figura 22 – Imagens da superfície da liga AA7075-T6 obtidas antes e após o ensaio de corrosão.....	78
Figura 23 – Imagens da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com PANi quimicamente depositada obtidas antes e após o ensaio de corrosão	80
Figura 24 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com um filme <i>casting</i> de PANi antes e após o ensaio de corrosão	80
Figura 25 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas de PANi antes e após o ensaio de corrosão	81
Figura 26 – Curva de Polarização da liga AA8006-F em (—) sem recobrimento, recoberta com (—) PANi quimicamente depositada, (—) filme de PANi <i>casting</i> e (—) bicamada de PANi, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	82
Figura 27 – Imagens superfície da liga AA8006-F obtidas antes e após o ensaio de corrosão	83
Figura 28 – Imagens da superfície da liga AA8006-F recoberta com PANi quimicamente depositada antes e após o ensaio de corrosão	84
Figura 29 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA8006-F recoberta com um filme <i>casting</i> de PANi antes e após o ensaio de corrosão	85
Figura 30 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamadas de PANi antes e após o ensaio de corrosão	85
Figura 31 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 e AA8006-F recobertas com filme <i>casting</i> de PANi e um filme bicamadas de PANi.....	87

Figura 32 – Modelo de deposição dos filmes de PANi (a) pelo método de deposição química, (b) deposição de um filme <i>casting</i> e (c) de bicamadas de PANi	88
Figura 33 – Imagens de MEV da superfície AA7075-T6 modificada com camadas de cerato obtidas por método <i>electroless</i> variando a concentração de H ₂ O ₂ – 30% no banho de deposição	90
Figura 34 – Imagens de MEV da superfície da liga AA7075-T6 modificada com camadas de cerato obtidas por método <i>electroless</i> em diferentes tempos de deposição.....	91
Figura 35 – Imagens de MEV da superfície da liga AA8006-F modificada com camadas de cerato obtidas por método <i>electroless</i> variando a concentração de H ₂ O ₂ – 30% no banho de deposição.....	93
Figura 36 – Imagens de MEV da superfície da liga AA8006-F modificada com camadas de cerato obtidas por método <i>electroless</i> em diferentes tempos de deposição.....	94
Figura 37 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂ – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 µL mL ⁻¹ , em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	96
Figura 38 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 µL mL ⁻¹ de H ₂ O ₂ – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	97
Figura 39 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂ – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 µL mL ⁻¹ , em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	98
Figura 40 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 µL mL ⁻¹ de H ₂ O ₂ – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	99
Figura 41 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato <i>electroless</i> obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂ – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 µL mL ⁻¹ , em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	100
Figura 42 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: concentração de H ₂ O ₂ no banho de deposição	101

Figura 43 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem revestimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}	103
Figura 44 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: tempo de deposição	104
Figura 45 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem revestimento e revestida com camadas de cerato <i>electroless</i> obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}	106
Figura 46 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: concentração de H_2O_2 no banho de deposição	107
Figura 47 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem revestimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}	109
Figura 48 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: tempo de deposição	110
Figura 49 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem revestimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	113
Figura 50 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem revestimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	113
Figura 51 – PCA da liga AA8006-F (—) sem revestimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	115

Figura 52 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	115
Figura 53 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	117
Figura 54 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e PANi <i>casting</i>	118
Figura 55 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	120
Figura 56 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida em diferentes tempo de imersão) e PANi <i>casting</i>	121
Figura 57 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	123
Figura 58 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e PANi <i>casting</i>	124
Figura 59 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato <i>electroless</i> obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}	126
Figura 60 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida em diferentes tempo de imersão) e PANi <i>casting</i>	127
Figura 61 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato <i>electroless</i> e PANi	130

Figura 62 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato <i>electroless</i> e PAni	131
Figura 63 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	133
Figura 64 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	134
Figura 65 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	136
Figura 66 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	137
Figura 67 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	138
Figura 68 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	139
Figura 69 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	141
Figura 70 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão	142
Figura 71 – PCA das liga AA7075-T6 sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	144
Figura 72 – PCA das liga AA8006-F sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	146
Figura 73 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	148

Figura 74 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	150
Figura 75 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	151
Figura 76 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	152
Figura 77 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	153
Figura 78 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}	155
Figura 79 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	157
Figura 80 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	158
Figura 81 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	159
Figura 82 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica	160

Figura 83 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	163
Figura 84 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	164
Figura 85 – Curvas de polarização da liga AA7075-T6 sem recobrimento (—), recoberta com filme de PANi (—), com bicamadas formadas por cerato e PANi, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	166
Figura 86 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	169
Figura 87 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	170
Figura 88 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	171
Figura 89 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	172
Figura 90 – Curvas de polarização da liga AA8006-F sem recobrimento (—), recoberta com filme de PANi (—), com bicamadas formadas por cerato e PANi, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$	174

Figura 91 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	176
Figura 92 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	177
Figura 93 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	178
Figura 94 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositado utilizando 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica	179
Figura 95 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato catódico e PANi	181
Figura 96 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato catódico e PANi	182

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação e usos do alumínio e suas ligas trabalháveis	31
Tabela 2 – Composição Nominal (% massa) da liga AA7075-T6	53
Tabela 3 – Composição Nominal (% massa) da liga AA8006-F	53
Tabela 4 – Condições utilizadas para deposições <i>electroless</i> de camadas de cerato sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F.....	56
Tabela 5 – Condições utilizadas para eletrodeposições catódicas de camadas de cerato sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F.....	56
Tabela 6 – Composição química dos precipitados presentes nas ligas AA7075-T6 e AA8006-F determinada por EDS.....	64
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização para a liga AA7075-T6	77
Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização para a liga AA8006-F	82
Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito concentração de H ₂ O ₂ no banho de deposição	100
Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: tempo de deposição	103
Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito concentração de H ₂ O ₂ no banho de deposição	106
Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato <i>electroless</i> – Efeito: tempo de deposição	109
Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂) e PAni <i>casting</i>	117
Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida em diferentes tempos de imersão) e PAni <i>casting</i>	120
Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂) e PAni <i>casting</i>	123

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato <i>electroless</i> (obtida em diferentes tempos de imersão) e PAni <i>casting</i>	126
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente ..	149
Tabela 18 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente	156
Tabela 19 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas de cerato depositado catodicamente e PAni <i>casting</i>	167
Tabela 20 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para liga AA8006-F recoberta com bicamadas de cerato depositado catodicamente e PAni <i>casting</i>	175

Sumário

1 Introdução	27
1.1 Alumínio	28
1.2 Ligas de alumínio	29
1.3 Corrosão	31
1.4 Revestimentos protetores	32
1.4.1 Polianilina	34
1.4.2 Camadas de conversão de cério	37
1.4.3 Revestimentos com sistemas em bicamadas	45
2 Objetivos	49
3 Experimental	51
3.1 Reagentes	51
3.2 Preparo das amostras	52
3.3 Análise metalográfica	52
3.4 Deposição de filmes de polianilina	52
3.5 Deposições de camadas de cerato	54
3.5.1 Deposição <i>electroless</i>	54
3.5.2 Eletrodeposição catódica	55
3.6 Obtenção de bicamadas	55
3.7 Ensaios de corrosão	56
3.7.1 Potencial de Circuito Aberto / PCA	57
3.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica / CP	57

3.8 Caracterização superficial <i>ex situ</i>	58
3.8.1 Microscopia Óptica / M.O.	58
3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura / MEV	58
3.8.3 Energia Dispersiva de Raios X / EDS	58
3.9 Microscopia Óptica <i>in situ</i>	59
3.10 Teste de aderência	60
4 Resultados e Discussão	61
4.1 Análise metalográfica das ligas AA7075-T6 e AA8006-F	61
4.2 Análise por MEV e EDS das ligas AA7075-T6 e AA8006-F	62
4.3 Microscopia Óptica <i>in situ</i>	66
4.3.1 Potencial de Circuito Aberto / PCA	66
4.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	69
4.4 Revestimentos de PANi	74
4.4.1 Potencial de Circuito Aberto	74
4.4.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	76
4.4.3 Ensaio de aderência	86
4.5 Deposição de camadas de cerato pelo método <i>electroless</i>	89
4.5.1 Caracterização das camadas de cerato <i>electroless</i> por MEV	89
4.5.2 Potencial de Circuito Aberto	95
4.5.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	99
4.6 Bicamadas de camadas de cerato <i>electroless</i> e PANi	111
4.6.1 Potencial de Circuito Aberto	112

4.6.2	Curvas de Polarização Potenciodinâmica	116
4.6.3	Ensaio de aderência	129
4.7	Eletrodeposição de camadas de cerato	132
4.7.1	Caracterização das camadas de cerato catódico por MEV	132
4.7.2	Potencial de Circuito Aberto	143
4.7.3	Curvas de Polarização Potenciodinâmica	147
4.8	Bicamadas de cerato catódico e PANi	161
4.8.1	Potencial de Circuito Aberto	162
4.8.2	Curvas de Polarização Potenciodinâmica	166
4.8.3	Ensaio de aderência	180
5	Conclusões	185
6	Referências	189

1 Introdução

Com o intuito de diversificar as propriedades do alumínio, as indústrias automobilística e aeronáutica desenvolvem diversas ligas de alumínio. Entretanto, a adição de elementos de liga à matriz alumínio pode causar sérios problemas de corrosão localizada, devido à precipitação de alguns destes elementos de liga sob a forma de intermetálicos, que possuem atividade eletroquímica diferente da matriz. Com o intuito de estudar a influência dos precipitados e a ocorrência de corrosão localizada, neste trabalho, foram selecionadas as ligas AA7075-T6 e AA8006-F por possuírem precipitados catódicos em relação à matriz alumínio, com diferentes composições e distribuição.

Revestimentos anticorrosivos são utilizados com o intuito de evitar ou minimizar o ataque das superfícies metálicas e a formação de pites. Dentre os métodos mais utilizados para a proteção do alumínio e suas ligas, as camadas de conversão de cromo apresentam as melhores propriedades, porém, estes sistemas à base de cromo hexavalente são considerados tóxicos e carcinogênicos. Assim, o desenvolvimento de novos revestimentos ou métodos de proteção considerados ambientalmente amigáveis é extremamente importante para substituição destes sistemas à base cromo. Entre as alternativas desenvolvidas e encontradas na literatura, podemos destacar o uso de polímeros condutores e o uso de camadas de conversão de cério.

O uso de polímeros condutores, em especial a polianilina (PAni), demonstra ser eficiente na proteção contra a corrosão de diversos metais e suas ligas. Estes revestimentos poliméricos atuam no bloqueio de espécies agressivas à superfície metálica, e apresentam a vantagem de atuarem em regiões onde o revestimento apresenta defeitos, mantendo o metal numa região de passivação e protegendo, assim o substrato metálico.

As camadas de conversão de cério podem proporcionar uma melhora na adesão de tintas e um bom desempenho na proteção contra a corrosão dos substratos metálicos. A inibição da corrosão por estes revestimentos ocorre devido à formação de uma camada insolúvel de cerato (camada de óxidos e hidróxidos de cério) sobre a superfície. Sucintamente, a formação desta camada de cerato ocorre devido à presença de precipitados catódicos na superfície metálica que provocam a dissolução do metal e um aumento do valor de pH local, levando à precipitação de

uma camada insolúvel e protetora de cerato. As camadas de conversão de cério podem ser obtidas tanto por deposição por imersão (método *electroless*) como por métodos eletroquímicos, sendo as características destas camadas influenciadas pela composição dos banhos de deposição, adição de peróxido de hidrogênio, tempo de imersão, temperatura e do substrato metálico utilizado.

A combinação de camadas de conversão de cério e filmes de PAni para a formação de um revestimento do tipo bicamada surge como principal motivação deste trabalho. Sendo assim, o objetivo desta tese é investigar o comportamento eletroquímico das ligas AA7075-T6 e AA8006-F sem e com os diferentes revestimentos anticorrosivos à base de polianilina e camadas de conversão de cério, em meio aquoso contendo íons cloreto. Como aspectos inovadores destacam-se o uso de técnica de microscopia óptica *in situ* durante ensaios eletroquímicos aplicados durante a corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F, sem recobrimento, em meio aquoso contendo íons cloreto; e o desenvolvimento de um revestimento do tipo bicamada formado por PAni e camadas de conversão de cério para a proteção contra a corrosão das ligas AA7075-T6 e AA8006-F, que apresente boa aderência à superfícies metálica, combinando as propriedades de proteção contra a corrosão oferecidas por ambos os revestimentos.

1.1 Alumínio

O alumínio é o segundo metal mais utilizado, perdendo somente para o ferro [1-3]. A grande abundância do seu óxido na crosta terrestre e sua grande aplicabilidade em diversos setores como construção e indústrias mecânica e aeronáutica, faz do alumínio um substituto natural do aço. Diferentemente do aço carbono, o alumínio puro possui uma excelente resistência à corrosão em ambientes naturais. Para o intervalo de $4 \leq \text{pH} \leq 9$, que corresponde à faixa comum de atividade, ocorre a formação de uma camada óxido passivante que atua como barreira protegendo o metal contra os processos de corrosão [4]. Entretanto, o alumínio é corroído tanto em meio ácido como em meio alcalino em um grande intervalo de potenciais, como pode ser observado no seu diagrama de Pourbaix, na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix do alumínio

Fonte: Pourbaix, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. New York: Plenum Press, 1973. p.146.

O alumínio é protegido por um filme de óxido amorfo com espessura de 2 a 4 nm, sendo que esta espessura aumenta com o aumento da temperatura. Em ambientes úmidos, este filme é hidrolisado e, portanto, o alumínio é comumente protegido por camada dupla constituída por um filme de óxido amorfo sobre o metal e um filme de óxido hidratado na parte superior [3].

O alumínio quando exposto à ambientes agressivos (meios extremamente ácidos, alcalinos ou que contenha íons Cl^- e F^-) é propenso a sofrer corrosão por pites, pois o filme de óxido passivante não é suficiente para a proteção completa do metal. A corrosão por pites geralmente ocorre em meios aerados contendo íons cloreto, sendo que as quantidades de oxigênio e de cloreto presentes no meio determinam o grau de ataque ao metal [5].

1.2 Ligas de alumínio

As indústrias automobilísticas e aeronáuticas desenvolveram numerosas ligas de alumínio com elevados valores de resistência à tração, depois de adequados

tratamentos térmicos e mecânicos. Entretanto, a adição de elementos de liga ao alumínio puro, normalmente, diminui sua resistência à corrosão [2].

Atualmente, o sistema de classificação das ligas de alumínio mais aceito internacionalmente é o adotado pela Aluminum Association (1971) [1]. No Brasil, as várias composições químicas do alumínio e de suas ligas são definidas pela norma técnica NBR 6834 (Alumínio e suas ligas – Classificação) [6]. A classificação das ligas adotadas por ambos os sistemas é similar e subdividido em duas partes: *i*) ligas trabalháveis (laminação, extrusão, forjamento e outros) e *ii*) ligas de fundição.

Na Tabela 1 é apresentada a classificação numérica (de quatro dígitos) do alumínio e suas ligas trabalháveis, suas composições químicas e aplicações. O zinco é o principal elemento de liga da série 7XXX. Dentre estas, a liga de alumínio AA7075 tem sido frequentemente estudada devido ao seu amplo uso na indústria aeroespacial [7-10]. Esta liga possui melhores propriedades mecânicas e baixa densidade, porém, sua resistência contra a corrosão e/ou desgaste são relativamente baixos. A microestrutura de liga AA7075 apresenta diversas partículas intermetálicas, sendo que a composição química dos intermetálicos mais abundantes são $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$, enquanto que os intermetálicos de Mg_2Si estão presentes em menor quantidade [9, 11-12].

As ligas de alumínio da série 8XXX são caracterizadas por composições variadas, sendo as mais importantes: as denominadas 8006 (Al-Fe-Mn), 8011 (Al-Fe-Si) e 8018 (Al-Fe-Si-Cu) [13]. Estas ligas têm sido utilizadas com sucesso pelas indústrias de embalagem e microeletrônica, devido à sua alta ductilidade. [14].

As ligas da série 8XXX contêm compostos intermetálicos formados por elementos de liga que são pouco solúveis na matriz alumínio. Ferro e manganês, por exemplo, mesmo quando adicionados em pequena quantidade, produzem efeitos pronunciados nas propriedades mecânicas, pois forma fases ou compostos intermediários, tais como Al_3Fe , $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$, $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$ e $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ [13, 15-17].

Tabela 1 - Classificação e usos do alumínio e suas ligas trabalháveis

Série	Composição Química	Aplicações principais
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (barcos e navios)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos. Componentes automotivos
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria Aeronáutica
8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe...)	Várias

Fonte: FONTANA, Álvaro. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F, 2024 T3 e 7075 O**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

1.3 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada, ou não, a esforços mecânicos [18]. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, ela está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixem de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo, esse fenômeno assume uma grande importância na vida moderna, pois representam investimentos volumosos em manutenção e reparos que exigem durabilidade, resistência contra a corrosão e que evitem acidentes com danos materiais ou pessoais irreparáveis [18-20].

Os processos de corrosão eletroquímica, mais comum na natureza, são caracterizados por sua ocorrência na presença de água, a diferentes temperaturas, e com a formação de uma célula eletroquímica em função dos movimentos de elétrons no metal.

Para as ligas de alumínio, de maneira geral, o aumento dos elementos de liga (Fe, Cu, Mn, Mg, Zn e Si) adicionados ao alumínio puro reduz a resistência à corrosão. Exceto no caso de magnésio, cada um dos metais acima mencionados

são mais nobres que o alumínio e pode, assim, promover a formação de pares galvânicos [1]. O alumínio age como ânodo e é corroído, protegendo assim o elemento de liga. Além disso, a degradação de ligas de alumínio é mais grave na presença de íons cloreto, devido à ocorrência de corrosão por pites. Segundo De Rosa *et al.* [14] a baixa resistência a corrosão das ligas de alumínio 8006 é atribuída ao alto teor de elementos de liga como ferro e cobre, que os autores acreditam atuar como sítios iniciais de corrosão e formarem falhas.

Os processos de corrosão metálica podem ser controlados por diferentes métodos como a modificação do metal ou meio corrosivo e por uso de agentes protetores. Devido à dificuldade de mudar o meio corrosivo no qual o metal é aplicado, o uso de revestimentos protetores é mais viável.

Uma das maneiras possíveis de melhorar o desempenho das ligas de alumínio frente à corrosão é a aplicação de camadas de materiais mais resistentes na superfície das peças. Deste modo, é possível conciliar a boa resistência mecânica e baixa densidade das ligas de alumínio com a proteção contra corrosão oferecida por revestimentos.

1.4 Revestimentos protetores

As superfícies podem ser protegidas contra a corrosão por diferentes revestimentos protetores. Estes filmes são aplicados à superfície metálica dificultando o contato da superfície com o meio corrosivo, num esforço para minimizar a degradação pela ação de espécies corrosivas do meio. A eficiência oferecida por um revestimento em proteger um metal depende de vários fatores, tais como, o tipo de revestimento (natureza química), forças de coesão e aderência, espessura e permeabilidade à passagem de eletrólito através do filme.

Os principais mecanismos de proteção dos revestimentos são: efeito barreira, inibição anódica e proteção catódica. Se a proteção for somente barreira, assim que o eletrólito alcançar a superfície do metal, o processo de corrosão se inicia, porém, se existir um mecanismo de proteção adicional (inibidor anódico ou catódico), a vida útil deste revestimento é estendido.

Diferentes tipos de revestimentos protetores contra a corrosão podem ser aplicados às superfícies metálicas pelos processos de: *i*) anodização, no qual é crescida uma camada espessa de óxido passivante; *ii*) cromatização, no qual ocorre uma reação da superfície metálica com uma solução ligeiramente ácida contendo cromo (a camada passivante de cromato aumenta a resistência à corrosão da superfície metálica a ser protegida); *iii*) fosfatização, ocorre pela adição de uma camada de fosfato à superfície do metal (a camada de fosfato inibe os processos de corrosão e também é uma excelente base para a pintura, devida à sua rugosidade); *iv*) revestimentos orgânicos, com os quais é interposta uma camada de natureza orgânica entre a superfície do metal e o meio corrosivo. O recobrimento de superfícies metálicas por tintas, um revestimento industrial comum, é extensamente usado para controle da corrosão em vários tipos de estrutura [20].

A proteção à corrosão de diversos componentes manufaturados de ligas de alumínio, usados principalmente na construção civil e nas indústrias automobilística e aeroespacial, dependem fortemente do emprego de compostos de cromo, seja na anodização em ácido crômico, seja em processos de cromatização. Apesar da proteção à corrosão e a adesão de tintas proporcionada pelos tratamentos com cromatos serem considerados excelentes, compostos de cromo hexavalente têm sido identificados como tóxicos e carcinogênicos, devendo ser gradativamente substituídos por outros compostos menos poluentes. Assim, por questões ambientais, estudos de métodos de proteção alternativos, capazes de substituir eficientemente os compostos à base de cromo, têm sido considerados por diversos grupos de pesquisa.

Entre os métodos de proteção que surgem como potenciais substitutos às camadas de conversão de cromo podem ser citados: o uso de polímeros condutores, em especial a PANi; o uso de monocamadas automontadas; camadas de conversão de metais de terra rara (camadas de conversão de cério apresentam uma melhor eficiência) e o uso de recobrimento com sistema de bicamadas.

1.4.1 Polianilina

Dentre os polímeros condutores, a PAni destaca-se pela sua boa condutividade elétrica, estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, baixo custo, facilidade de polimerização e dopagem [21-22]. Este polímero é formado por unidades repetitivas de anilina e existe em vários estados de oxidação. A forma genérica de representar a PAni é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura genérica da polianilina na forma base

Na estrutura da PAni (Figura 2), y corresponde à fração de unidades repetitivas (benzenóides) e $(1-y)$ à fração de unidades repetitivas oxidadas (quinóides). Para $y = 1$, o polímero encontra-se totalmente reduzido contendo apenas nitrogênio amina e é denominado leuco-esmeraldina (forma isolante). Quando y assume o valor de zero, o polímero obtido se apresenta completamente oxidado contendo apenas nitrogênio imina; é também uma forma isolante, conhecida como pernigranilina. Para $y = 0,5$ o polímero é formado por quantidades iguais de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas) e, é conhecida como base esmeraldina, uma forma isolante.

Quando a base esmeraldina está na presença de um doador de prótons, geralmente, ácidos fortes, ela é protonada, conforme Figura 3. A protonação ocorre preferencialmente nos nitrogênios imina (grupos mais básicos do que os grupos amina) e ocorre a inserção do contra-íon (A^-) na estrutura, sendo este processo conhecido como dopagem e o contra-íon é chamado de dopante. A base esmeraldina protonada é conhecida como sal esmeraldina e é a forma mais condutora da PAni [22-23].

Figura 3 – Dopagem da polianilina

A PAni pode ser obtida por oxidação química ou eletroquímica da anilina. Pelo método químico, um agente oxidante deve ser usado, e no caso específico da PAni, o persulfato de amônio é o mais utilizado [24-26]. Neste método o polímero é obtido na forma de um pó. Pelo método eletroquímico, a PAni é obtida na forma de um filme recobrindo a superfície de um eletrodo [26].

As propriedades mecânicas dos filmes de PAni preparada a baixas temperaturas são melhores em comparação àquelas sintetizadas em altas temperaturas, principalmente a alta massa molar do polímero. Yang *et al.* observaram que PAni preparada a 0° C e dissolvida em solução de N-metil-2-pirrolidona (NMP) produz filmes que são mais alongados que os de PAni preparada a 20°C.

Podem ser encontrados na literatura, diversos trabalhos apresentando o uso de polímeros condutores como revestimentos [27-31]. Particularmente, a polianilina (PAni) tem sido extensamente utilizada devido à sua habilidade em proteger certos metais contra a corrosão em meio aquoso.

DeBerry [27] foi o primeiro a indicar a possibilidade do uso de polianilina como um inibidor de corrosão. Quando DeBerry estudava a eletrodeposição de PAni sobre aço inoxidável 410 e 430, o autor observou que a PAni oferecia proteção anódica ao metal e que ocorria uma redução significativa da taxa de corrosão em solução de ácido sulfúrico, pois a PAni apresenta a capacidade de manter o metal em um estado passivo e de repassivar áreas danificadas. Vantagens que fazem da PAni um bom revestimento em meios ácidos.

De acordo com diferentes autores [32-34], no mínimo três diferentes configurações estruturais têm sido reportadas sobre a PAni utilizada como protetor

anticorrosivo: a) revestimentos compostos somente de PANi no qual um filme de polímero é formado a partir de uma solução *casting* ou sintetizado eletroquimicamente [34-36]; b) revestimentos utilizando PANi como um *primer* sobre o substrato metálico e um polímero convencional sobre a PANi, como revestimento superior (*topcoat*) [32, 37]; e c) PANi misturada com outro polímero convencional ou um revestimento polimérico contendo PANi como um aditivo [38-40].

A eletrodeposição de anilina sobre alumínio puro foi descrita por Conroy e Breslin [41]. Os filmes de PANi foram obtidos a partir de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido *p*-toluenossulfônico (ácido tósico) contendo anilina ($0,132$ ou $0,174 \text{ mol L}^{-1}$), em um potencial constante ($1,25 \text{ V vs. ECS}$). Após a deposição, o alumínio recoberto foi corroído em meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,85$), utilizando a técnica de polarização anódica. Os filmes de PANi sobre o alumínio deslocaram o potencial de corrosão para valores mais positivos, demonstrando um ligeiro aumento na resistência à corrosão do alumínio. Os autores descrevem que os íons cloreto difundem pelo polímero e reagem com substrato subjacente.

Kamaraj *et al.* [42] relataram a eletropolimerização da anilina sobre a liga AA7075 em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina pelo método galvanostático (usando 20 ou 15 mA for 1h). Amostras da liga AA7075 revestidas com PANi no estado sal esmeraldina foram testadas para avaliar sua resistência à corrosão em meio aquoso, aerado, contendo NaCl 0,1% e utilizando os ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Para os filmes obtidos usando uma corrente de 15 mA, no ensaio de polarização, a densidade de corrente e o potencial de corrosão não mudam significativamente em relação à amostra sem recobrimento. Já com os filmes obtidos usando corrente de 20 mA, observou-se um pequeno deslocamento no potencial de corrosão para valores mais positivos. Os resultados confirmam uma pequena melhora no desempenho do filme obtido em proteger o substrato metálico contra a corrosão. Os autores concluem que a pequena melhora em relação à resistência contra a corrosão deve-se à ação galvânica da PANi e relatam ainda, o uso de cério no pós-tratamento para melhorar a proteção oferecida por revestimentos de PANi.

Martins *et al.* [43] depositaram filmes de PANi sobre a liga de alumínio 6061-T6 em meio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, usando voltametria cíclica e polarização potencioestática. Em ambos os métodos, os filmes poliméricos obtidos foram aderentes e apresentaram estrutura do tipo “couve-flor”. Contudo, a

resistência à corrosão da PANi em solução naturalmente aerada de NaCl 0,5 mol L⁻¹, apresentou um leve aumento do potencial de corrosão para o substrato recoberto quando comparado com o metal sem revestimento.

O estudo sobre a capacidade da PANi na forma base esmeraldina e na forma dopada com sulfato atuarem como protetor anticorrosivo em ligas de alumínio AA2024-T3 foi realizado por Epstein *et al.* [44]. Os resultados apresentados pelos autores mostram a eficiência dos revestimentos citados em reduzir a taxa de corrosão quando a liga recoberta foi exposta à solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.

Fujita *et al.* [45] investigaram o uso de revestimentos de PANi (na forma base esmeraldina) como recobrimento anti-corrosivo para a liga AA5005. A PANi obtida em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ e persulfato de amônio como agente oxidante foi solubilizada em N-metil-2-pirrolidona. Esta solução foi depositada sobre a superfície da liga. Os substratos, não recobertos e recobertos com filme de PANi, foram colocados em uma câmara úmida (umidade relativa de 80% e 30 °C por até 4 semanas). Após o teste de corrosão, as amostras foram caracterizadas por XPS e os autores demonstraram que a quantidade de óxido formado é muito menor para as amostras recobertas do que para as não recobertas. Contudo, a PANi na forma base esmeraldina pode proporcionar certa resistência a corrosão para a liga AA5005.

1.4.2 Camadas de conversão de cério

As camadas de conversão de metais de terras raras (cério, lantânio e ítrio) têm sido exploradas como uma alternativa à substituição das camadas de conversão de cromo, como tratamento de superfícies e proteção contra a corrosão [46-49]. Em particular, as camadas de conversão à base de cério têm sido reportadas para diversos metais e ligas metálicas, entre os quais: aços [50-51], ligas de magnésio [52-53], zinco [54], estanho [55] e ligas de alumínio [56-60].

Para as ligas de alumínio, as primeiras investigações realizadas com camadas de conversão de cério foram realizadas por Hinton *et al.* [56, 59], em meados da década de 1980. Hinton *et al.* [56] demonstraram que a adição de pequenas quantidades de CeCl₃ (100 – 1000 mg L⁻¹) à solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, reduzia a velocidade de corrosão da liga AA7075 em um fator de aproximadamente 10, porém,

para se conseguir uma apreciável proteção contra a corrosão era necessário um tempo de deposição superior a 100 horas.

A partir destes trabalhos, vários autores começaram a investigar os parâmetros utilizados nos banhos de deposição e estudar mudanças da superfície para melhorar as características das camadas de conversão à base de cério.

Para otimizar a deposição das camadas de cerato, foram realizadas modificações tanto na composição como na temperatura do banho de deposição e também a adição de diferentes quantidades de H_2O_2 , visando a diminuição do tempo de deposição e formação de depósitos de cerato com boa eficiência na proteção contra a corrosão do metal.

Uma grande variedade de soluções de deposição, contendo diferentes sais a base de cério, tem sido utilizada para preparar as camadas de cerato sobre ligas de alumínio [56, 60-62], dentre eles, o cloreto de cério (III) é amplamente utilizado. Em particular, o sulfato de cério (III) tem sido pouco investigado para preparação das camadas de cerato sobre ligas de alumínio. Porém, a influência dos íons SO_4^{2-} nas camadas de conversão baseadas em cério sobre aço galvanizado e a proteção oferecida por estas camadas contra a corrosão foram estudadas por Kobayashi *et al.* [63]. Os autores prepararam as camadas de cerato pela imersão do aço galvanizado em uma solução aquosa contendo nitrato de cério e sulfato de sódio e sua eficiência na proteção foi investigada por testes em névoa salina e medidas de polarização potenciodinâmica. A adição de íons SO_4^{2-} ao banho de cério leva a uma melhora considerável na resistência à corrosão dos substratos em meio contendo íons cloreto. A presença de íons SO_4^{2-} na solução de deposição forma um complexo com o Ce^{3+} que inibe o crescimento de partículas de cerato e atua como um refinador de grãos. Um aumento da resistência à corrosão oferecida por estes revestimentos pode ser atribuído à formação de uma camada densa e homogênea de finas partículas de cerato. Os autores relatam também que os íons SO_4^{2-} são incorporados nas camadas de conversão de cério durante o processo de deposição.

O efeito da temperatura na deposição por imersão de amostras da liga AA5083 em soluções contendo CeCl_3 ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ foi estudado por Bethencourt *et al.* [61]. O tratamento de amostras da liga AA5083, pela imersão em soluções contendo Ce^{3+} levou a formação de um revestimento misto consistindo de ilhas de cério situadas sobre os compostos intermetálicos de caráter catódico, e um filme de alumina que

cresce sobre a matriz metálica. Os autores [61] demonstraram que uma ativação térmica produz um revestimento com melhores propriedades protetoras, como também eles são obtidos em menores tempos de deposição. Os autores concluem que o revestimento obtido em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, à 90 °C durante 12,5 min. apresenta as melhores propriedades anticorrosivas.

Hinton *et al.* [59] verificaram que a adição de pequenas quantidades de H_2O_2 ao banho de conversão, além de acelerar a velocidade de formação de cerato sobre a superfície metálica, leva à obtenção de camadas de cerato mais eficiente contra a corrosão.

Alguns autores, para melhorar a formação de camadas de cerato mais eficientes contra a corrosão, realizam a ativação da superfície metálica pela utilização de pré-tratamentos [62, 64]. Os procedimentos adotados envolvem a utilização de desengraxantes, desoxidantes e selantes comerciais, ou procedimentos compostos de várias etapas, o que os torna bastante complexos.

Fahrenholtz *et al.* [62] depositaram camadas de conversão de cério sob a liga AA7075-T6, a partir de uma solução contendo CeCl_3 , NaClO_4 e H_2O_2 , utilizando diferentes pré-tratamentos. Os autores relatam que as peças pré-tratadas (decapagem, desengraxe e ativação ácida) após 30s de imersão, apresentam um recobrimento da superfície por depósitos ricos em cério. Os autores concluem que as amostras das ligas submetidas a 5 minutos de deposição, são mais resistentes à corrosão nos ensaios de névoa salina e que os depósitos de cério formados são ricos em Ce^{4+} .

Rivera *et al.* [64] estudaram como o pré-tratamento da liga AA7075 influencia na deposição por imersão de camadas de conversão de cério e na proteção contra corrosão por pites desta liga nos ensaio de névoa salina. Os autores demonstram que um pré-tratamento, constituído de decapagem e desengraxe a 55 °C, e o tempo de deposição de 15 minutos em um solução contendo CeCl_3 , NaClO_4 e H_2O_2 , seguido de um pós-tratamento em meio de fosfato (pH=4,5) melhoram consideravelmente a proteção contra a corrosão. Os recobrimentos possuem após 15 minutos de imersão uma espessura de 200 μm , determinados por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estes recobrimentos são constituídos principalmente de Ce^{4+} e após o pós-tratamento em solução de fosfato, no mínimo, a camada externa é convertida em Ce^{3+} , possivelmente, devido a formação de CePO_4 hidratado.

A presença de depósitos de cerato heterogêneo na superfície tem sido atribuída à microestrutura da liga, onde a distribuição irregular de partículas intermetálicas causa variações na atividade eletroquímica e na reação de redução de O_2 influenciando a reação de deposição da camada de cerato e produzindo revestimentos com características variáveis [65].

A camada de conversão de cério, explicada de uma maneira bem simples, é formada devido à atividade galvânica entre a matriz da liga de alumínio e os intermetálicos presentes na microestrutura da mesma. A presença de precipitados catódicos provoca a dissolução (oxidação) do metal enquanto que próximo a estes sítios catódicos ocorre o aumento do valor de pH local, provocando a precipitação de uma camada insolúvel e protetora de óxidos e hidróxidos de cério sobre a superfície metálica.

O mecanismo de deposição de camadas de conversão de cério, a partir de uma solução contendo somente sais de cério em valores de pH próximo ao neutro (na ausência de H_2O_2), tem sido elaborado em um grande número de trabalhos na literatura [62, 64, 66]. A participação do O_2 dissolvido é o ponto central dos mecanismos propostos.

A redução do O_2 dissolvido ocorre em sítios catódicos da superfície metálica e é suportada pela dissolução anódica do metal. Existem dois caminhos, para a reação de redução do O_2 , conforme as equações 1 e 2:

A equação 1 mostra uma semi-reação utilizando quatro elétrons, no qual O_2 é completamente reduzido a íons OH^- , enquanto, na equação 2 é apresentado uma semi- reação com dois elétrons, onde O_2 é reduzido a íons OH^- e H_2O_2 . O caminho preferencial para reação de redução do O_2 , via dois ou quatro elétrons, depende da natureza do substrato metálico.

O aumento local do valor de pH resultante da redução do O_2 dissolvido, pode permitir a precipitação de $Ce(OH)_3$ e $Ce(OH)_4$. A composição das camadas de cerato tem sido descritas como uma mistura de Ce^{3+} e Ce^{4+} , com predominância de Ce^{4+} .

Aldykiewicz *et al.* [66] propuseram um mecanismo que envolve a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} na solução próxima à superfície metálica que pode ocorrer por dois caminhos diferentes: se a redução do O_2 proceder via quatro elétrons (equação 1), então, Ce^{3+} é oxidado a Ce^{4+} , conforme equação 3:

Onde o O_2 atua como agente oxidante e o Ce^{3+} como agente redutor. Os íons OH^- requeridos na reação acima (equação 3) são gerados nas reações de redução do O_2 (conforme equações 1 e 2), enquanto, ocorre a dissolução do metal.

A outra possibilidade é quando o O_2 é reduzido em sítios catódicos sobre a superfície metálica via dois elétrons (equação 2), então o H_2O_2 gerado pode oxidar o Ce^{3+} a Ce^{4+} , conforme a equação 4:

Conforme a equação 5, o $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ formado nas reações representadas pelas equações 3 e 4 é, finalmente, precipitado como CeO_2 , devido ao aumento do valor de pH local próximo à superfície metálica, causado pela produção de OH^- segundo as equações 1 e 2.

Alguns íons Ce^{3+} presentes na solução podem ser também precipitados como $\text{Ce}(\text{OH})_3$, devido ao aumento do valor de pH local na superfície.

Para soluções contendo H_2O_2 , as quais consistem em soluções acidificadas de sais de cério com adição de H_2O_2 , o mecanismo de deposição da camada de cerato envolve a redução do H_2O_2 , conforme equação 6:

O H_2O_2 é adicionado como um acelerador no banho de deposição. Na ausência de H_2O_2 , o processo de deposição depende da redução do O_2 dissolvido e pode

levar vários dias a temperatura ambiente. Assim, os íons OH^- gerados na equação 6, bem como nas equações 1 e 2, aumentam o valor de pH da solução acima do limite de solubilidade das espécies de cério em solução favorecendo, assim, a precipitação de óxidos/hidróxidos de cério sobre a superfície metálica. O H_2O_2 , também tem um papel adicional, atuando como agente oxidante e transformando o Ce^{3+} a Ce^{4+} em solução como descrito na equação 4.

Scholes *et al.* [65] propuseram um mecanismo em que o H_2O_2 provoca a formação de complexos de peróxido de Ce^{3+} , tais como o $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O}_2)^{3+}$. Como etapa inicial do processo de formação da camada de cerato, este processo é seguido pela substituição de aquo ligantes, desprotonação, oxidação e precipitação para formar um peróxido contendo espécies de Ce^{4+} tal como $\text{Ce}^{4+}(\text{O}_2)(\text{OH})_2$.

Como apresentado anteriormente, para que ocorra a redução de H_2O_2 ou O_2 dissolvido nos sítios catódicos, deve ocorrer a dissolução anódica do metal. Partindo deste pressuposto, Hughes *et al.* [57] estudaram a influência de íons Al^{3+} na deposição de camadas de conversão de cério. Os autores [57] demonstraram que quando ligas de alumínio são imersas em soluções acidificadas de sais de cério contendo H_2O_2 , primeiramente, ocorre a formação de óxidos hidratados de alumínio em valores de pH em torno de 4. Isto acontece devido à redução do H_2O_2 (equação 6) nos sítios catódicos presentes na liga de alumínio formando OH^- , assim, estes íons reagem com os cátions Al^{3+} , ocorrendo a precipitação e espessamento de uma camada de óxidos de alumínio. Em seguida, o valor de pH continua a aumentar (formação de mais íons OH^- devido à reação de redução) e então, as espécies de cério começam a precipitar. Segundo os autores, isto explica porque as camadas de cerato possuem uma estrutura bicamada com óxido rico em cério na superfície externa recobrindo uma camada de óxido de alumínio.

Conde *et al.* [60] estudaram a deposição de camadas de cerato sobre a liga AA8090 (Al-Li-Cu) a temperatura ambiente e, sem pré-tratamento da superfície. As camadas de cerato obtidas em um banho composto por $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl contendo 10.000 ppm $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,3% H_2O_2 durante 60 minutos reduzem a velocidade de corrosão da liga AA8090, em meio de NaCl (3,5%), em duas ordens de magnitude. Os autores descrevem que uma camada de Al_2O_3 cresce durante a deposição das camadas de cerato, incorporando o cério dentro do Al_2O_3 .

Uma outra maneira de reduzir o tempo de deposição é utilizando deposições eletroquímicas. Filmes de óxidos de cério têm sido produzidos por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e por deposição catódica ou anódica) sobre diferentes substratos, tais como, cobre [66-67], aço inoxidável [50-51, 68-70] e ligas de alumínio [71].

Aldykiewicz *et al.* [66] depositaram filmes ricos em cério sobre cobre, ouro e ferro, utilizando polarização catódica para estudar a inibição da corrosão de ligas de alumínio contendo cobre. O mecanismo proposto pelos autores foi apresentado anteriormente, por meio das equações 3, 4 e 5.

A obtenção de filmes de óxido de cério sobre aço inoxidável tem sido relatada na literatura, sendo realizada tanto por deposição anódica [51, 68] bem como por deposição catódica [50, 72].

Wang *et al.* [51] e Golden *et al.* [68] partem do princípio que é possível obter CeO_2 sobre o aço inoxidável por deposição anódica, convertendo Ce^{3+} a Ce^{4+} . Na primeira parte do estudo, conduzida por Wang *et al.* [51], os autores investigaram os parâmetros de deposição que influenciam a formação de CeO_2 , incluindo pH, temperatura e densidade de corrente, sendo encontrada as condições ótimas: pH entre 7 e 10, temperatura de deposição acima de 50 °C e densidade de corrente abaixo de $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$. As micrografias dos depósitos obtidos sobre o aço inoxidável mostram um filme trincado, provavelmente devido, a contração do filme após a secagem. Na segunda parte do estudo, Golden *et al.* [68] utilizam diferentes ligantes para entender o mecanismo de formação de um filme de óxido de cério. O mecanismo proposto pelos autores inclui, primeiramente, a complexação dos íons Ce^{3+} com os ligantes, para estabilização desses íons em solução, seguido pela reação de transferência de elétron, para oxidar o Ce^{3+} a Ce^{4+} e então, precipitação do CeO_2 sobre o substrato.

Kulp *et al.* [70] depositaram potenciostaticamente filmes de óxido de cério (céria) utilizando íons acetato como ligante para estabilizar o Ce^{3+} . Os autores relatam que se a deposição for realizada a um potencial de +0,5 V vs. Ag/AgCl, um filme fino é formado pela oxidação direta de Ce^{3+} a ceria. Entretanto, se aplicado um potencial de +1,1 V vs. Ag/AgCl, um filme trincado ou poroso é formado devido a reação de evolução de oxigênio que forma partículas ceria fracamente aderidas à superfície do eletrodo.

Hamlaoui *et al.* [72] depositaram catodicamente óxidos de cério sobre aço carbono, a partir de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, utilizando diferentes densidades de corrente ($0,25$; $0,5$; $1,0$; $1,5$ e $3,0 \text{ mA cm}^{-2}$), durante 20 minutos e a temperatura ambiente. A morfologia e composição dos depósitos variam dependendo da densidade de corrente aplicada. Para valores baixos ($0,25$ e $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) a superfície não é totalmente recoberta com um depósito espesso. Com o aumento da densidade de corrente, a superfície se torna mais recoberta e o depósito apresenta uma rede de trincas, além da superfície do eletrodo apresentar vários produtos de corrosão. Desta forma, na segunda parte do trabalho, Hamlaoui *et al.* [50] estudaram o efeito da concentração de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, temperatura, tempo de deposição e adição de polietilenoglicol na deposição catódica de óxidos de cério sobre aço carbono, para evitar a formação de produtos de corrosão logo após o recobrimento, de forma, que estes recobrimentos pudessem ser usados como revestimentos anticorrosivos. O aumento da concentração do sal de cério aumenta relativamente o tamanho dos cristalitos formados. Para maiores tempos de deposição, os depósitos obtidos são mais espessos e ocorre a diminuição da quantidade de $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Com o aumento da temperatura do banho de deposição, a morfologia dos depósitos varia de uma estrutura tipo agulha com partículas esféricas para formas bastonetes. A adição de polietilenoglicol na solução de deposição produz cristalitos maiores sobre a superfície do eletrodo do que os obtidos em solução sem o uso deste aditivo. O aumento da densidade de corrente para as deposições contendo polietilenoglicol não altera o tamanho das partículas formadas, mas ocorre o surgimento de pequenas rachaduras no filme.

Para ligas de alumínio, Brunelli *et al.* [71] estudaram a deposição de filmes de óxido de cério obtidos por deposição catódica sobre a liga de alumínio AA2024. Os autores estudaram o efeito da densidade de corrente e o tempo de deposição e, demonstram a possibilidade de se obter uma camada de cerato constituída, principalmente, de óxidos e hidróxidos de cério que aumentam a resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024 em meio solução 3% NaCl, quando aplicada um densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} e em um tempo de deposição de 60 segundos.

1.4.3 Revestimentos com sistemas em bicamadas

No alumínio e suas ligas, o pré-tratamento dos substratos é necessário devido à formação de um óxido natural comum em metais passivantes, o que dificulta a aderência de revestimentos orgânicos. Até o momento, o pré-tratamento mais utilizado pelas indústrias aeronáutica e automobilística tem sido o uso de camadas de conversão de cromo. A principal desvantagem associada ao uso destas camadas de cromato não é o seu desempenho, mas sim o caráter tóxico e cancerígeno do cromo hexavalente, por isto, existe uma alta demanda por pré-tratamentos ambientalmente amigáveis.

Com o intuito de encontrar um substituto com propriedades iguais ou superiores aos pré-tratamentos de superfície à base de cromato, surge como alternativa a associação de diferentes tratamentos, dando origem a sistemas em multicamadas.

Diversos estudos têm sido publicados na literatura [73-76] nas quais sistemas de proteção em bicamadas são formadas pela combinação de dois revestimentos inorgânicos ou pela combinação de um revestimento inorgânico com um orgânico.

Um sistema de bicamada utilizado é a combinação de diferentes tipos de silanos, onde a primeira camada fornece a proteção contra à corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada, além de complementar a proteção anticorrosiva, é reagir com o revestimento decorativo (tintas), de modo a fornecer uma boa adesão a este sistema formado pelas camadas de silanos e a tinta [77].

O uso de revestimentos anticorrosivos orgânicos é limitado, porque a aderência destes materiais sobre a superfície do alumínio e suas ligas é muito ruim, sendo necessário o uso de promotores de aderência.

Monocamadas auto-organizadas (SAM – *Self-assembled monolayers*), agentes quelantes e camadas de conversão de cério podem ser usados como promotores de aderência de um revestimento anticorrosivo orgânico, como a PANi, formando assim um revestimento bicamada. A característica destes promotores de aderência é reagir tanto com o alumínio como com o filme anticorrosivo orgânico.

Entre as SAMs, os organosilanos podem ser empregados para melhorar a aderência de revestimentos orgânicos sobre a superfície do alumínio. Estes

promotores de adesão podem conter vários grupos funcionais, incluindo: grupos amina, epóxi, vinil, alquil.

Silva *et al.* [75] estudaram revestimentos do tipo bicamadas combinando monocamadas auto-organizadas e PANi sobre a liga AA2024. O uso das bicamadas octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS) / PANi e propil-trimetóxi-silano (PTMS) / PANi no recobrimento da liga AA2024 deslocam os valores de potencial de corrosão e potencial de pite para valores mais positivos. Os autores também mostram que, essas bicamadas, compostas por SAM e PANi são mais efetivas quando comparados com a SAM ou PANi individualmente. Finalmente, os autores concluem que o filme composto por ODTMS / PANi apresentam a melhor proteção contra a corrosão, devido a proteção anódica associada a um efeito barreira.

Banczek *et al.* [73] relatam o uso de um pré-tratamento utilizando bicamadas, combinando camadas de conversão de cério e camadas auto-organizadas sobre a liga AA3003. Neste estudo, a camada de conversão de cério obtida produz um recobrimento com imperfeições apresentando um grande número de falhas e não oferece uma boa proteção contra a corrosão da liga de alumínio. Quando a liga recoberta com a camada de cerato é imersa em uma solução contendo moléculas auto-organizadas, estas moléculas adsorvem sobre a parte exposta da liga de alumínio presente nos defeitos da camada de cerato. Esta combinação das camadas de cerato e a SAM melhoram a resistência à corrosão da liga AA3003.

Outros promotores de aderência são os quelantes. Eles têm sido usados como pré-tratamentos das superfícies metálicas na indústria de eletrodeposição com o intuito de produzir superfícies decorativas. Os agentes quelantes podem ser hidrofóbicos ou hidrofílicos e podem levar à passivação do metal pela formação de um componente bloqueador [78]. Huerta-Vilca *et al.* [78] estudou o uso de alizarina como quelante na eletrodeposição de PANi sobre superfícies de alumínio. O uso deste quelante suprime a evolução de hidrogênio e permite o estabelecimento de pontos de ancoragem para o crescimento do filme polimérico. Os autores também concluem que sob esta condição, é possível eletropolimerizar a anilina sobre ligas de alumínio usando baixas concentrações de anilina.

Fazendo-se uso de uma bicamada de cerato e polianilina, Johansen *et al.* [74] estudaram a proteção contra a corrosão da liga AA6063 por camadas de conversão de cério, PANi e por um revestimento duplex (camada de cerato e PANi) em meio de NaCl 3,5%. Os autores relatam que estes revestimentos deslocam o potencial de

corrosão e potencial de pite para valores mais positivos indicando uma proteção contra a corrosão e que entre os recobrimentos estudados, as camadas duplex apresentam a melhor eficiência. Os autores acreditam que a presença da camada de cerato possa melhorar a aderência da PAni sobre a superfície metálica.

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são: i) a obtenção de diferentes revestimentos (camadas de cerato, polianilina (PAni) e a combinação de camadas de cerato / PAni) sobre as ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F e ii) a avaliação da eficiência destes revestimentos em proteger contra a corrosão as ligas estudadas.

Para isso, foram estabelecidas as seguintes metas no desenvolvimento do projeto:

1. Caracterização dos intermetálicos presentes nas ligas AA7075-T6 e AA8006-F;
2. Uso da microscopia óptica *in situ* durante a corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F em meio aquoso contendo íons cloreto;
3. Deposição de filmes de PAni, por método químico (imersão das ligas de alumínio no meio reacional da PAni) sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F;
4. Deposição de filmes *casting* (filme formado após a secagem de uma mistura de PAni dispersa em N-metil-2-pirrolidona) sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F;
5. Deposição de camadas de cerato sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F, pelo método *electroless* ou eletrodeposição catódica, a partir de uma solução de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$;
6. Obtenção de bicamadas compostas por camada de cerato e PAni, ou seja, aplicação de filme *casting* de PAni sobre as ligas de alumínio modificadas com camadas de cerato;
7. Obtenção de um revestimento formado por bicamadas de PAni sobre as ligas estudadas, composta por um filme do polímero obtido na deposição química, e posteriormente, recoberta com um filme *casting* de PAni;
8. Avaliação da eficiência dos revestimentos obtidos em proteger contra a corrosão as ligas AA7075-T6 e AA8006-F em meio aquoso contendo íons cloreto;
9. Determinação da aderência dos revestimentos formados com filmes *casting* de PAni sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F.

3 Experimental

Neste capítulo são apresentados os reagentes, materiais utilizados e os procedimentos adotados para preparação dos substratos metálicos, para a deposição dos revestimentos anticorrosivos à base de camadas de cerato e polianilina, bem como para a realização dos ensaios de corrosão e caracterização superficial.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para sintetizar quimicamente a PAni, para a deposição das camadas de cerato, preparação dos filmes poliméricos e ensaios de corrosão são descritos a seguir:

- Anilina, $C_6H_5NH_2$, (Mallinckrodt – 99,5%) destilada sob pressão reduzida na presença de óxido de zinco em pó;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (J. T. Baker – 98%);
- Persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, (J. T. Baker – 98%);
- N-metil-2-pirrolidona, NMP, (Mallinckrodt);
- Sulfato de cério (III) hidratado, $Ce_2(SO_4)_3 \times H_2O$, (Sigma-Aldrich);
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (Synth – 30%);
- Hidróxido de amônio, NH_4OH , (Synth – 28-30%.);
- Cloreto de sódio, $NaCl$, (Synth – P.A.);

A água utilizada para o preparo das soluções foi proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore).

3.2 Preparo das amostras

Neste trabalho, foram utilizadas as ligas de alumínio comercial AA7075-T6 e AA8006-F, cujas composições nominais são apresentadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Estas ligas de alumínio foram cortadas em discos de dimensões de 2,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura.

Antes de cada experimento, amostras das ligas de alumínio foram lixadas mecanicamente, utilizando lixas com diferentes granulometrias (100 a 1200 granas).

Para os ensaios de metalografia, após a etapa de lixamento, seguiu-se com as amostras para a etapa de polimento em tecido utilizando óxido de cromo verde. Já para os ensaios de microscopia óptica *in situ*, após o lixamento, as ligas foram polidas em tecido utilizando uma dispersão de alumina 0,05 μm .

Após a etapa de lixamento ou polimento, as amostras foram desengraxadas em etanol, em banho ultra-som por 10 minutos, em seguida, lavadas em água, também em banho ultra-som e posteriormente, secas.

3.3 Análise metalográfica

Os ensaios metalográficos das ligas AA7075-T6 e AA8006-F foram realizados pela imersão das amostras polidas em um determinado reagente de ataque. Para a liga AA7075 foi utilizado o reagente de Keller (1,0 mL HF concentrado + 1,5 mL HCl concentrado + 2,5 mL HNO₃ concentrado + 95 mL H₂O) e para a liga AA8006 foi utilizada uma solução 5% de HF. Após a imersão no reagente de ataque, durante alguns segundos, as amostras foram lavadas com água e secas. Antes e após o ataque químico, a superfície das amostras foi analisada por microscopia óptica.

3.4 Deposição de filmes de polianilina

Os filmes de PANi foram depositados por dois métodos: deposição química e deposição de um filme *casting*.

Tabela 2 - Composição Nominal (% massa) da liga AA7075-T6

Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Outros	Al
5,1 - 6,1	2,1 - 2,9	1,2 - 2,0	0,18 - 0,28	Máx. 0,5	Máx. 0,4	Máx. 0,3	Máx. 0,2	Máx. 0,15	Balanço

Tabela 3 - Composição Nominal (% massa) da liga AA8006-F

Fe	Mn	Si	Cu	Mg	Zn	Outros	Al
1,2 - 2,0	0,3 - 1,0	Máx. 0,4	Máx. 0,3	Máx. 0,1	Máx. 0,1	Máx. 0,05	Balanço

No método de deposição química, amostras das ligas AA7075-T6 e AA8006-F foram imersas no meio reacional da síntese de PANi, sendo o procedimento adotado para a preparação do polímero descrito abaixo.

A polimerização da anilina foi realizada conforme o procedimento descrito por Manohar *et al.* [25] com algumas modificações. Por este método, foram preparadas duas soluções, sendo a primeira (solução A): 0,015 mol de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) dissolvido em 50 mL de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) e a segunda (solução B): 0,015 mol de anilina dissolvida em 100 mL de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). As soluções A e B foram acondicionadas, respectivamente, em um condensador com uma torneira adaptada e em uma célula de vidro Pirex[®] encamisada (capacidade total de 250 mL), conforme a Figura 4.

Ambas as soluções foram mantidas a temperatura de 0 °C por meio de um sistema de circulação de um banho termostatizado (NESLAB modelo RET 221) ligado a ambos os recipientes. A solução B foi mantida em agitação constante por meio de um agitador mecânico (Quimis modelo 0250-2) com dupla hélice, enquanto a solução A era adicionada lentamente à solução B. Após 1 hora e meia de síntese, as ligas AA7075-T6 e AA8006-F recobertas com um filme de polianilina dopada foram retiradas, lavadas com água e secas. O polímero obtido na síntese foi filtrado com um funil de Buchner (9 cm de diâmetro, papel de filtro nº 5 – Whatmann), com o auxílio de um sistema de filtração a vácuo. Em seguida, foram realizadas lavagens sucessivas com água, até o filtrado tornar-se incolor, depois o polímero foi seco em estufa a vácuo, a 40 °C, por 48 horas.

Figura 4 – Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das sínteses química de polianilina

As ligas AA8006-T6 e AA7075-F recobertas com um filme de polianilina dopada foram imersas em solução de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹, para desdopagem do polímero, em seguida, as peças foram lavadas e secas.

No segundo método, a PAni dopada obtida na síntese foi desdopada da seguinte forma: o polímero foi desprotonado na presença de solução de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹, permanecendo em contato com a solução durante 24 horas; o polímero foi filtrado, lavado com água e seco em uma estufa a vácuo durante 48 horas. Com o polímero desdopado foi preparada uma dispersão do mesmo em N-metil-2-pirrolidona (NMP) de 7% (m/V), formando uma solução *casting*.

Amostras das ligas AA7075-T6 e AA8006-F foram recobertas utilizando esta solução *casting* e secos em estufa a vácuo (60 °C durante 24 horas), ocorrendo a formação de um filme.

3.5 Deposições de camadas de cerato

3.5.1 Deposição *electroless*

Para deposição de camadas de cerato sobre as ligas de alumínio pelo método *electroless*, foi adotado o seguinte procedimento: as amostras das ligas de alumínio

lixadas foram imersas em solução contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, a 50°C [60, 79-80]. Para estudar o efeito da concentração de H_2O_2 (30%) adicionado ao banho de deposição, diferentes quantidades de H_2O_2 (30%) foram adicionadas às soluções de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ e as peças foram mantidas imersas durante 35 minutos. Já no estudo do efeito do tempo de deposição, na solução de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, a 50°C , adicionou-se $4 \mu\text{L}$ H_2O_2 (30%) / mL de solução e as peças metálicas foram mantidas neste banho durante diferentes tempos (15 – 35min). Após o término de cada deposição, as peças foram lavadas com água e secas em estufa a vácuo, temperatura ambiente. As diferentes condições utilizadas nas deposições *electroless*, são apresentadas na Tabela 4.

3.5.2 Eletrodeposição catódica

Depósitos de cerato foram obtidos sobre as ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F por eletrodeposição catódica, a partir de uma solução de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, contendo diferentes concentrações de H_2O_2 , em diferentes tempos de deposição. As diferentes condições utilizadas são apresentadas na Tabela 5.

As eletrodeposições catódicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato, da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT30, utilizando densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , a temperatura ambiente, conforme descrito por Brunelli *et al.* [71]. Amostras das ligas de alumínio AA7075 e AA8006 foram utilizadas como eletrodo de trabalho e uma chapa de platina, como eletrodo auxiliar.

3.6 Obtenção de bicamadas

Neste trabalho foram obtidos diferentes tipos de revestimentos bicamada. No primeiro caso, amostras das ligas já recobertas com um filme de PAni desdopada obtida na síntese química foram recobertas com um filme do tipo *casting*, obtendo-se, assim, um revestimento bicamada composto por um filme próximo da superfície de PAni depositada quimicamente e uma camada superior de filme *casting* de PAni.

Tabela 4 - Condições utilizadas para deposições *electroless* de camadas de cerato sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F

Condições / Deposição <i>Electroless</i>			
Concentração de H_2O_2 (30%)		Tempo de deposição	
tempo = 35 min.	0,4 $\mu L mL^{-1}$	$H_2O_2 - 30\%$	15 min.
	2 $\mu L mL^{-1}$	=	25 min.
	4 $\mu L mL^{-1}$	4 $\mu L mL^{-1}$	35 min.

Tabela 5 - Condições utilizadas para eletrodeposições catódicas de camadas de cerato sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F

Concentração de H_2O_2 (30%)				
	2 $\mu L mL^{-1}$	4 $\mu L mL^{-1}$	8 $\mu L mL^{-1}$	25 $\mu L mL^{-1}$
Tempo de deposição	30 s	30 s	30 s	30 s
	60 s	60 s	60 s	60 s
	120 s	120 s	120 s	120 s

No segundo tipo de revestimento bicamada, as ligas de alumínio modificadas por camadas de conversão de cério, obtidas tanto pelo método *electroless* ou por deposição catódica, foram recobertas por um filme *casting* de PAni.

3.7 Ensaios de corrosão

O efeito do recobrimento das superfícies das ligas de alumínio utilizadas neste trabalho pelos diferentes revestimentos foi avaliado, quanto ao poder de inibição dos processos de corrosão, basicamente por medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica.

3.7.1 Potencial de Circuito Aberto / PCA

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão (E_{ca} versus t), em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizadas para os eletrodos constituídos de ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F com e sem os diferentes revestimentos obtidos neste trabalho. Neste experimento, o tempo de imersão foi de 3 horas e utilizou-se como referência um eletrodo de calomelanos saturado (ECS). Os valores de potencial de circuito aberto foram obtidos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da EG&G/PAR, modelo 273A acoplado a um computador, com a aquisição dos dados feita pelo programa M352/252 – *Corrosion Analysis Software 2.01* (EG&G/PAR).

3.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica / CP

A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potenciostático é uma técnica eletroquímica simples e frequentemente utilizada em estudos de corrosão. Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos, a partir de um determinado potencial na região catódica, até um valor pré-estabelecido.

O arranjo experimental utilizado para obtenção das curvas de polarização foi uma célula eletroquímica de um único compartimento, um contra-eletrodo de chapa de platina, um eletrodo de calomelanos saturado (ECS), como referência e eletrodos de trabalho constituídos das ligas de alumínio com e sem revestimento.

Após imersão do eletrodo de trabalho em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, foram registradas as curvas de polarização potenciodinâmica, a uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da EG&G/PAR modelo 273A acoplado a um computador, com a aquisição dos dados feita pelo programa M352/252 – *Corrosion Analysis Software 2.01* (EG&G/PAR).

3.8 Caracterização superficial *ex-situ*

Antes e após os ensaios de corrosão, as ligas de alumínio com e sem os revestimentos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica com a finalidade de avaliar o desempenho dos revestimentos em proteger as ligas de alumínio contra a corrosão.

3.8.1 Microscopia Óptica / M.O.

Nos estudos de microscopia óptica, a superfície dos eletrodos foi analisada utilizando um microscópio óptico Leica modelo DMILM acoplado a uma câmera digital DFC295, com auxílio do software QwinV3.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura / MEV

A morfologia da superfície das ligas AA7075-T6 e AA8006-F com e sem o revestimentos estudados foram analisadas utilizando um microscópio ZEISS LEICA modelo DSM 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com um feixe de elétrons de 20 kV e diferentes ampliações. As imagens obtidas com elétrons retroespalhados foram realizadas utilizando-se o detector Four Quadrant Backscattered Electron Detector Type 400.

3.8.3 Energia Dispersiva de Raios X / EDS

A composição química dos precipitados e intermetálicos presentes nas ligas AA7075-T6 e AA8006-F foi determinada por análise de energia dispersiva de raios X (EDS). As medidas foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL,

(Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.9 Microscopia Óptica *in situ*

Nos ensaios de microscopia óptica *in situ*, a superfície das ligas AA7075-T6 e AA8006-F sem recobrimento e polidas com alumina 0,05 μm foram monitoradas durante as medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT128N), utilizando um eletrodo de calomelanos saturado (ECS) como referência, um fio de platina em espiral como contra eletrodo e solução de 0,6 mol L⁻¹ NaCl aerada como eletrólito. Uma célula eletroquímica de fundo plano e compartimento único foi colocada sobre um microscópio óptico invertido (marca Leica, modelo DMLM), este arranjo experimental adotado é similar ao descrito por Zimer *et al.* [81] e apresentado na Figura 5.

Durante as medidas eletroquímicas, as imagens ópticas foram adquiridas utilizando o software Leica LAS MultiTime, com uma ampliação de 50 $\times$. O potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 3 horas.

O potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 3 horas. Para obtenção das curvas de polarização foi utilizada velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹ e janela de potencial variando de -1,3 V até -0,3 V vs. ECS.

Figura 5 – Esquema experimental, ilustrando a célula eletroquímica montada sobre o microscópio óptico invertido para obtenção de imagens *in situ* durante os ensaios de corrosão

Fonte: Zimer, A. L. *et al.* Investigation of AISI 1040 steel corrosion H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with in electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v.53, n.10, p.3193-3201, 2011.

3.10 Teste de aderência

A aderência de um revestimento sobre um substrato é uma das características mais importante para um revestimento anticorrosivo. Uma péssima aderência de um revestimento pode comprometer sua capacidade de proteger um metal em um meio agressivo.

Os testes de aderência foram realizados conforme a norma ABNT 11003 (Tintas - determinação de aderência), método A – corte em X [82]. Para realização do ensaio foi escolhida uma área livre de imperfeições e realizado o corte em X com o auxílio de um estilete, tomando o cuidado para que os cortes alcançassem o substrato em apenas um movimento uniforme e contínuo. Após executar o corte, foi aplicada a fita adesiva (fita filamentosa Scotch 880 da 3M) sobre a área das incisões e em seguida, esta foi removida, puxando-se firmemente, num ângulo próximo a 180°. A área ensaiada foi examinada quanto ao destacamento, e a aderência foi classificada de acordo com a norma técnica.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, primeiramente, será apresentada e discutida a caracterização das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F pelos ensaios de metalografia, MEV, EDS e microscopia óptica *in situ* durante ensaios de corrosão (potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica) em meio aquoso contendo íons cloreto para avaliar o comportamento eletroquímico e a influência dos precipitados intermetálicos na corrosão destes materiais.

Na segunda parte dos resultados serão apresentadas a obtenção de revestimentos à base de PANi, seja ela depositada quimicamente, aplicada sobre a forma de um filme *casting*, ou combinando os dois métodos para formação de uma bicamada de polianilinas. Será discutida a eficiência de cada revestimento na proteção das ligas metálicas estudadas neste trabalho.

Na terceira parte serão apresentadas e discutidas a deposição de camadas de cerato obtidas tanto pelo método *electroless* ou deposição catódica, combinação destas camadas de cerato com um filme *casting* de PANi para formar uma bicamada e ainda, a avaliação das propriedades anticorrosivas destes recobrimentos.

Em cada seção serão apresentados os resultados de monitoramento de potencial de circuito aberto, obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica, análise da superfície por microscopia óptica e MEV antes e após os ensaios de corrosão. Adicionalmente, para os revestimentos bicamadas será determinada a aderência dos filmes *casting* de PANi.

4.1 Análise metalográfica das ligas AA7075-T6 e AA8006-F

Na Figura 6 são apresentadas as imagens das superfícies polidas das ligas AA7075-T6 e AA8006-F antes e após a imersão nos respectivos reagentes de ataque. Após o ataque da liga AA7075-T6 com o reagente de Keller, a presença de diversos precipitados foi revelada na superfície da liga. Estas partículas intermetálicas possuem formatos irregulares e estão distribuídos de forma aleatória na superfície (evidenciadas pelas regiões escuras nas imagens).

Figura 6 – Imagens ópticas das ligas AA7075-T6 e AA8006-F antes e após o ataque químico no ensaio metalográfico

Para a liga AA8006-F, após o ataque com HF 5%, os contornos mais escuros revelam a presença de uma grande quantidade de intermetálicos e estes estão distribuídos de forma dendrítica na superfície.

4.2 Análise por MEV e EDS das ligas AA7075-T6 e AA8006-F

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das ligas AA7075-T6 e AA8006-F, podendo ser observado a distribuição dos precipitados presentes na superfície das ligas após o polimento em alumina.

Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV das ligas AA7075-T6 e AA8006-F

Para a liga AA7075-T6 são identificados os precipitados grandes da ordem de 2 a 3 μm e distribuídos de forma aleatória na superfície do material, já os precipitados presentes na liga AA8006-F possuem a forma de agulhas e em conglomerados. Estes conglomerados estão distribuídos na liga de forma dendrítica. A morfologia dos precipitados é visualizada com maior riqueza de detalhes nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, porém os resultados podem ser comparados com as amostras atacadas no ensaio de metalografia, corroborando a mesma distribuição dos precipitados na superfície da liga.

A composição química dos precipitados nas ligas AA7075-T6 e AA8006-F, evidenciados em branco e identificados pelos números em amarelo foi determinada por EDS e apresentada na Tabela 6.

Os precipitados destacados em branco (Figura 7), tanto para a liga AA7075-T6 quanto para a liga AA8006-F, são ricos em ferro o que se deve ao fato deste elemento ser pouco solúvel na matriz alumínio, formando compostos intermediários grandes, mesmo quando adicionados em pequenas quantidades [2].

Na Tabela 6 pode-se observar que para o precipitado presente na liga AA7075, os elementos mais abundantes são Al, Fe e Cu. Segundo Ayer *et al.* [11] os intermetálicos mais abundantes nesta liga são $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$, portanto o precipitado analisado pode ter o arranjo de uma das duas fases.

Tabela 6 - Composição química dos precipitados presentes nas ligas AA7075-T6 e AA8006-F determinada por EDS

AA 7075-T6			AA 8006-F		
<i>Elemento</i>	<i>% Elementar</i>	<i>% Atômica</i>	<i>Elemento</i>	<i>% Elementar</i>	<i>% Atômica</i>
Al	65,06	77,00	Al	80,31	89,39
Fe	20,72	11,85	Fe	17,59	9,46
Cu	6,32	3,28	Mn	2,10	1,15
Zn	5,16	2,52			
O	2,73	5,45			

Para identificar qual fase o intermetálico possui, Andreatta *et al.* [12] demonstraram em seu trabalho que os intermetálicos $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$ possuem a razão de Cu/Fe entre 0,2 e 0,7, enquanto, os intermetálicos Al_7Cu_2Fe possuem razão Cu/Fe entre 1,5 e 2,5. Estes dois intermetálicos possuem formatos irregulares e tamanhos de 1 a 20 μm . Determinando a razão de Cu/Fe do precipitado analisado, o valor encontrado é 0,3, podendo ser classificado, de acordo com Andreatta *et al.* [12] como $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$. Wei *et al.* [83] e Gao *et al.* [84] relataram somente encontrar na liga AA7075 a fase $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$, referida pelo autores como $Al_{23}CuFe_4$, e uma quantidade pequena de SiO_2 amorfo. A presença do elemento Zn na composição do precipitado analisado por EDS, segundo Zhao *et al.* [8], é devido a alta concentração deste elemento nos contornos de grãos.

Na liga AA8006-F, conforme descrito por Engler *et al.* [15], pode ser encontrada uma grande quantidade de precipitados contendo ferro e manganês, podendo ser classificados como as fases $Al_3(Fe,Mn)$ ou $Al_6(Mn,Fe)$, que são distinguidas pela razão Fe:Mn.

Na Figura 8a, extraída do trabalho de Engler *et al.* [15], os intermetálicos $Al_3(Fe,Mn)$ apresentam a razão de Fe:Mn maior que 6:1, ou seja, alto teor de ferro, enquanto, a outra fase, $Al_6(Mn,Fe)$, possui a razão de Fe:Mn menor que 6:1. Desta forma, o precipitado grande e irregular identificado com o número 2 na liga AA8006 (Fig. 7) e cuja composição é dada na Tabela 6, apresenta a razão de Fe:Mn de 8:1 que o classifica como sendo $Al_3(Fe,Mn)$, de acordo com Engler *et al.* [15]. Ainda segundo estes mesmos autores [15], a distribuição dos precipitados na liga AA8006 apresenta estrutura dendrítica como apresentado na Figura 8b.

Figura 8 – Identificação das fases $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ e $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$ em (a) pela razão de Fe:Mn e distribuição destes intermetálicos em (b) pelo mapeamento da superfície mostrando a razão Fe:Mn

Fonte: Engler, O. *et al.* Impact of homogenization on microchemistry and recrystallization of the Al–Fe–Mn alloy AA 8006. **Materials Characterization**, v. 79, n. 0, p. 60-75, 2013.

No mapeamento da razão Fe:Mn, as regiões contendo maior teor de ferro são indicadas em vermelho, e pode-se observar a presença de alguns precipitados grandes e irregulares de $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$ com tamanhos ao redor de 2 μm e outras regiões extensas contendo grande quantidade de pequenas partículas (menores que 0,6 μm) da fase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ que apresentam morfologia arredondada.

Na Figura 9 é apresentada uma micrografia obtida por MEV da liga AA8006-F da mesma superfície apresentada na Figura 7, porém com ampliação de 10.000x.

Nesta imagem são identificadas duas regiões, sendo a primeira região marcada em vermelho com número 1, onde os precipitados são pequenos (< 0,5 μm) e apresentam morfologia globular, enquanto na região 2, os precipitados são maiores (~ 1 μm), sugerindo que as regiões 1 e 2 são compostas, respectivamente, por precipitados de $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ e $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$. Estes resultados obtidos estão em concordância com os trabalhos reportados na literatura [13, 15].

Figura 9 – Micrografia obtida por MEV da liga AA8006-F com ampliação de 10.000x, sendo destacado na região 1, os precipitados $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ e na região 2, os precipitados $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$

4.3 Microscopia Óptica *in situ*

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto / PCA

A variação de potencial de circuito aberto da liga AA7075-T6 em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ é apresentada na Figura 10. As imagens obtidas *in situ* da superfície da amostra durante o ensaio de PCA são apresentadas na Figura 11.

Figura 10 – Variação do potencial de circuito aberto da liga AA7075-T6 em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Figura 11 – Imagens ópticas *in situ* da liga AA7075-T6 durante o monitoramento do PCA

Pode ser observado na Figura 10 que o potencial de circuito aberto (PCA) no início da medida se mantém constante, em torno de -0,75 V, e por volta de 6.500 s começa a decair, atingindo o valor de -0,8 V depois de completado um tempo de 10.800 s de imersão. Este resultado indica que a liga AA7075-T6 se torna mais susceptível a corrosão quanto maior o tempo de exposição a um meio aquoso contendo íons cloreto.

Quando analisada as imagens da superfície obtidas *in situ*, durante a medida de PCA, pode-se observar que já no início de imersão (30 s), ocorre um ataque da superfície com o desprendimento de várias bolhas de hidrogênio. A geração abundante de bolhas sobre toda a superfície pode ser associada à formação de pites, corrosão intergranular ou dissolução seletiva de grãos, segundo alguns autores [8, 85]. Após 150 s de imersão e após a remoção das bolhas da superfície, pode-se observar o ataque da superfície por vários pontos de corrosão e o escurecimento da imagem indicando o espessamento da camada de óxido formada, além de tornar a superfície irregular. Quando o tempo de imersão atinge 6.000 s, o valor de PCA medido foi em torno de -0,75 V e não são observadas novas modificações na superfície atacada. Na imagem obtida ao final de 10.800 s de imersão, observa-se que áreas atacadas da superfície tornam-se mais escuras, sugerindo o maior espessamento da camada formada por óxidos e hidróxidos, ou seja, uma maior quantidade de produtos de corrosão.

A variação de PCA da liga AA8006-F em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ durante 10.800 s é apresentado na Figura 12, enquanto que as imagens obtidas *in situ* da superfície da amostra durante o ensaio de PCA, são apresentadas na Figura 13.

Para a liga AA8006-F, durante os 10.800 s de imersão, o PCA monitorado permanece em torno de -0,73 V, apresentando pequenas oscilações durante o intervalo medido (Figura 12). Na análise das imagens obtidas *in situ*, assim como na liga AA7075-T6, logo no início da medida, observa-se a formação de diversas bolhas em decorrência do ataque à superfície, dando início a corrosão puntiforme. Diferentemente do que ocorre na liga AA7075-T6, onde o ataque da superfície é mais severo, na liga AA8006-F, o ataque da superfície pela corrosão por pites ocorre em alguns pontos localizados sobre a superfície exposta, sendo indicado através da geração de bolhas de hidrogênio. Após a remoção das bolhas, observa-se a ocorrência de vários pites na superfície, conforme apresentado na imagem em 6.000 s. A superfície da liga AA8006-F é atacada logo no início de imersão, ocorrendo à corrosão localizada (formação de pites) e após este ataque inicial não é observado um ataque mais pronunciado ao completar o tempo de imersão de 10.800 s, como se pode observar na Figura 13.

Figura 12 – Variação do potencial de circuito aberto da liga AA8006-F em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Figura 13 – Imagens ópticas *in situ* da liga AA8006-F durante o monitoramento do PCA

4.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para as ligas AA7075-T6 e AA8006-F em meio aerado contendo NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Figura 14 – Curvas de polarização das ligas AA7075-T6 e AA8006-F em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as imagens obtidas *in situ* nos pontos marcados nas curvas de polarização (Figura 14) das ligas AA8006-F e AA7075-T6.

Figura 15 – Microscopia óptica *in situ* da liga AA7075-T6 durante a curva de polarização

Figura 16 – Microscopia óptica *in situ* da liga AA8006-F durante a curva de polarização

Na Figura 14, pode-se observar que o potencial de corrosão (E_{cor}) para a liga AA7075-T6 é -0,741 V e para a liga AA8006-F é $E_{\text{cor}} = -0,868$ V. Nas curvas potenciodinâmica (Figura 14), abaixo do E_{cor} , as reações cátodicas são favorecidas e regidas pela difusão das espécies do meio para a superfície do eletrodo. Na curva de polarização para a liga AA7075-T6, pode ser observado um aumento brusco da densidade de corrente após atingir o E_{cor} , região de dissolução ativa do metal.

Com a varredura de potenciais para valores mais positivos, é identificada uma pequena região abaixo do “ponto d”, onde a densidade de corrente não varia com o aumento do potencial. Segundo Zhao *et al.* [8], nesta região ocorre aparentemente um pequeno decréscimo da densidade de corrente devido à diminuição da área ativa, decorrente de diminuição dos processos de dissolução e formação de uma camada de óxido, sendo caracterizada como transição ativo-passiva. Com o aumento dos valores de potencial acima do “ponto d”, a densidade de corrente aumenta novamente, devido à ruptura da película passivadora, ocorrendo o ataque por pites. Esta região é denominada de transpassiva.

Diferentemente da liga AA7075-T6, a liga AA800-F possui uma região posterior ao E_{cor} com um largo intervalo de potenciais, na qual a densidade de corrente não muda consideravelmente, ou seja, um grande intervalo de potenciais onde a liga se

mantém passiva. Após atingir o valor de potencial identificado como “ponto j”, é observado um aumento brusco da densidade de corrente. Neste ponto da curva ocorre a quebra da camada de passivação e a formação de pites.

Na Figura 15(a) é apresentada a imagem *in situ* da superfície da liga AA7075-T6 no início da curva de polarização. Nesta imagem pode-se observar a presença de riscos provenientes do processo de polimento e, também, alguns defeitos (pontos globulares escuros). Estes pontos podem ser formados devido à remoção de alguns precipitados durante o processo de lixamento. Na imagem da Figura 15(b), obtida na metade da polarização catódica, pode-se notar a superfície metálica se mantém inalterada até atingir o potencial de corrosão. Quando a amostra atinge este patamar, como observado na imagem da superfície na Figura 15(c), começam surgir áreas cinzentas escuras e estas se espalham em várias direções e por toda a superfície, o que é característico da região de dissolução ativa. Conforme discussão realizada na curva de polarização, nesta fase ocorre a formação e espessamento da camada de óxido na superfície, evidenciados pelo escurecimento da imagem *in situ*. Assim que a superfície é recoberta com esta camada de óxido, logo em seguida, após atingir a região transpassiva, ocorre a formação de pites, evidenciada pela formação de bolhas em pontos fixos na superfície na Figura 15(d). Com o aumento do valor de potencial ocorre, conseqüentemente, o aumento do número de pites e o crescimento destes, conforme pode ser observadas nas Figuras 15(e) e (f).

Após o término da curva de polarização, a superfície da amostra atacada foi analisada por MEV e a imagem obtida é apresentada na Figura 17. Pode-se observar claramente, no centro da imagem, um pite formado e a dissolução da matriz ao redor dos precipitados presentes na liga. É descrito na literatura que os intermetálicos ricos em Cu e Fe são responsáveis pela severa corrosão localizada na liga AA7075 [9, 83]. Na Figura 17, o precipitado circulado em amarelo é identificado como a fase $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$ e pode ser observado um grande pite coberto com produtos de corrosão esbranquiçados próximos aos intermetálicos presentes na superfície. O início do ataque localizado próximo aos intermetálicos é devido à formação do par galvânico destes com a matriz, como pode ser observado nos precipitados circulados em vermelho, onde ocorre a dissolução da matriz ao redor dos precipitados causada pelo comportamento catódico dos precipitados em relação à matriz.

Figura 17 – Imagem da superfície da liga AA7075-T6 obtida por MEV, após o ensaio de corrosão

Na Figura 16(g) é apresentada a imagem *in situ* da liga AA8006-F no início da curva de polarização, onde se pode observar riscos provenientes do processo de polimento em alumina. Durante a varredura para potenciais mais positivos, observa-se uma mudança na superfície da liga, caracterizada pela formação de uma estrutura dendrítica na superfície metálica (Fig. 16(h)). Esta mudança pode ser associada, primeiramente, à corrosão intergranular ou dissolução dos intermetálicos presentes nestas posições, entretanto, na imagem de MEV obtida após o ensaio de polarização (Fig. 18), pode ser visto a presença dos intermetálicos.

Por essa observação é possível concluir que para a liga AA8006-F, antes do potencial de corrosão, ocorre o espessamento do óxido na matriz alumínio, fazendo com que a esta região permaneça mais clara nas imagens *in situ* e as regiões onde há a presença dos precipitados se tornem escura. Quando o E_{cor} é atingindo, a superfície já possui uma camada de óxido sobre a matriz alumínio como pode ser observado na Figura 16(i). Após atingir o potencial de corrosão, a liga se mantém passiva até atingir o “ponto j”, indicado na Figura 16. Neste valor de potencial ocorre a ruptura do filme de óxido e a formação de pites, como observado nas Figuras 16(j) e (k), respectivamente.

Ao término da curva de polarização, na Figura 16(l) e nas micrografias da superfície obtidas por MEV após o ensaio (Fig. 18) pode ser observado um severo ataque na superfície, no qual ocorreu a dissolução de extensas áreas na matriz alumínio.

Figura 18 – Imagens da superfície da liga AA8006-F obtidas por MEV, após o ensaio de corrosão

Na Figura 18, pode-se observar que ocorre a dissolução da matriz alumínio presente no interior da estrutura dendrítica formada pelos intermetálicos $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ e $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$ que apresentam comportamento catódico em relação a matriz, fazendo com que ocorra preferencialmente a dissolução da matriz.

4.4 Revestimentos de PAni

4.4.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 19 são apresentadas as variações de potencial de circuito aberto (PCA) para amostras da liga AA7075-T6 lixada e sem recobrimento (branco), e recobertas com: (a) filme de PAni obtida na deposição química, (b) filme *casting* de PAni e (c) bicamada de PAni, imersas durante 3 horas em solução naturalmente aerada de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao se realizar medidas de PCA, primeiramente, se objetiva ter uma estimativa do potencial de corrosão (E_{cor}) do substrato em determinado meio, para então se obter as curvas de polarização potenciodinâmica.

O PCA para a liga AA7075-T6 lixada permanece durante as 3 horas de imersão em torno de $-0,78 \text{ V}$. Quando a superfície é recoberta com um filme *casting* de PAni observa-se um enobrecimento da superfície e o PCA se mantém em aproximadamente $-0,76 \text{ V}$ durante o todo período de imersão.

Figura 19 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PANi quimicamente depositada, (—) filme de PANi *casting* e (—) bicamada de PANi, em NaCl 0,6 mol L⁻¹

O corpo de prova recoberto com um filme de PANi obtido na síntese química do polímero apresenta no início da medida, um valor de PCA igual a -0,76 V, que após 390 s, é deslocado para -0,74 V e permanece neste valor ao final das 3 horas de imersão. Para o revestimento bicamada, logo no início da imersão até 760 s ocorre um decaimento do potencial até o valor de -0,73 V. Este valor se mantém até 8750 s, quando ocorre novamente uma ligeira queda até o valor de -0,74 V, sendo este valor semelhante ao da amostra recoberta com um filme de PANi quimicamente depositado. Estes resultados de monitoramento do PCA indicam a capacidade dos diferentes recobrimentos de PANi em enobrecer a superfície da liga AA7075-T6 e oferecer proteção contra a corrosão dos substratos metálicos durante as 3 horas de imersão. Um revestimento do tipo bicamada de PANi em tempos curtos de imersão promove um maior efeito barreira às espécies agressivas, porém, com o tempo de imersão, esta primeira camada de filme *casting* de PANi tende a ser tornar permeável e consequentemente, diminuir sua eficiência na proteção contra a corrosão. Contudo, após 10.800 s d, estima-se que a bicamada continua a proteger a superfície igualmente a PANi quimicamente depositada.

Na Figura 20 são apresentadas as variações de PCA para a liga AA8006-F lixada sem recobrimento (branco), e para amostras desta liga recobertas com: (a) filme de PANi obtida na deposição química, (b) um filme *casting* de PANi e (c) um revestimento do tipo bicamada de PANi, imersos durante 3 horas em solução naturalmente aerada de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Figura 20 – PCA da liga AA8006-F (—) sem revestimento e recoberta com (—) PAni quimicamente depositada, (—) filme de PAni *casting* e (—) bicamada de PAni, em NaCl 0,6 mol L⁻¹

A liga AA8006-F sem revestimento imersa na solução aquosa contendo cloretos se mantém em um valor de PCA de -0,74 V durante as 3 horas. Quando recobertas com um filme *casting* de PAni ou um filme de PAni depositada quimicamente, logo que são imersas em meio de NaCl, pode ser observado um valor de PCA mais positivo em relação a liga sem revestimento, porém, após alguns minutos, o potencial decai e mantém próximos ao valor de PCA da liga sem revestimento. Para o revestimento do tipo bicamada de PAni, nos primeiros 27 minutos, nota-se para este sistema um valor de PCA mais nobre do que a liga sem revestimento, porém, após este tempo, ocorre uma queda brusca do valor de PCA. Durante o restante das 3 horas de imersão, o potencial da liga recoberta com a bicamada oscila em torno do valor do potencial da liga sem revestimento.

4.4.2 Curvas de Polarização

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075-T6 sem revestimento (branco), e para as amostras recobertas com filme de PAni obtida na deposição química, com um filme *casting* de PAni e um revestimento bicamada de PAni em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹, naturalmente aerado. As medidas foram realizadas em triplicata e os parâmetros eletroquímicos obtidos são apresentados na Tabela 7.

Figura 21 – Curva de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PAni quimicamente depositada, (—) filme de PAni *casting* e (—) bicamada de PAni, em NaCl 0,6 mol L⁻¹

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização para a liga AA7075-T6

AA7075-T6	E_{cor} / V	$j_{corr} / \mu A cm^{-2}$	E_{pite} / V
Branco	$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
PAni deposição química	$-0,719 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,1$	$-0,686 \pm 0,004$
PAni casting	$-0,516 \pm 0,008$	$0,5 \pm 0,6$	$-0,45 \pm 0,13$
Bicamada	$-0,46 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	$0,08 \pm 0,06$

Na Tabela 7, para a liga AA7075-T6 lixada e sem recobrimento foi obtido o potencial de corrosão (E_{cor}) = -0,768 V e o potencial de pite (E_{pite}) = -0,763 V. Conforme apresentado nos resultados de microscopia óptica *in situ*, logo após a formação da camada de passivação, as espécies agressivas (íons Cl⁻ presentes na solução) atacam a superfície, ocorrendo à corrosão por pites.

Imagens ópticas e MEV da superfície da liga AA7075-T6 sem recobrimento, antes e após a realização das curvas de polarização são apresentadas na Figura 22.

Antes do ensaio de corrosão, a superfície da liga AA7075-T6 apresenta algumas imperfeições (ranhuras) decorrentes do processo de lixamento. Depois do ensaio de polarização, pode ser observado o ataque por pites na superfície, além de incrustações decorrentes da formação de produtos de corrosão.

Figura 22 – Imagens da superfície da liga AA7075-T6 obtidas antes e após o ensaio de corrosão

Quando a PANi é utilizada como revestimento protetor, seja ela obtida na deposição química, na forma de um filme *casting* ou bicamada sobre a liga AA7075, E_{cor} e E_{pite} são deslocados para valores mais positivos, em relação ao eletrodo sem recobrimento, como observado na Figura 21 e Tabela 7. Como relatado por diversos autores a PANi atua na proteção contra a corrosão, oferecendo proteção anódica associado a um efeito barreira [28, 34, 74]. Para a liga AA7075 recoberta com PANi quimicamente depositado, os valores obtidos foram: $E_{cor} = -0,719$ V e $E_{pite} = -0,686$ V. Já para os outros dois revestimentos estudados são observados maiores deslocamentos para valores mais positivos do E_{cor} e E_{pite} , sendo encontrado para a amostra recoberta com PANi *casting*: $E_{cor} = -0,516$ V e $E_{pite} = -0,45$ V, enquanto para o revestimento bicamada: $E_{cor} = -0,46$ V e $E_{pite} = -0,08$ V. O menor deslocamento do E_{cor} para o revestimento de PANi depositado quimicamente, quando comparados com os revestimentos de PANi *casting* e bicamadas, provavelmente se deve a espessura deste revestimento que tende a ser mais fino do que os demais,

proporcionando, assim, menor eficiência barreira contra espécies agressivas. Os substratos recobertos com filmes do tipo bicamada apresentam os melhores resultados, o que pode indicar que a modificação da superfície com um filme depositado quimicamente melhora a aderência de filmes *casting* de PANi e assim, proporcionam melhores propriedades anticorrosivas. Os filmes de PANi também diminuem o valor de j_{cor} para os eletrodos recobertos, expressando uma redução nas velocidades das reações catódicas e anódicas que contribuem para os processos de corrosão da superfície do metal. A diminuição da densidade de corrente reflete na eficiência dos filmes de PANi em proteger a superfície da liga AA7075.

Imagens ópticas e MEV da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com o filme de PANi obtida na síntese do polímero, antes e após a realização das curvas de polarização são apresentadas na Figura 23. Antes do ensaio de corrosão, pode ser visto que pelo método de deposição química de PANi sobre a liga AA7075-T6 é obtido um filme polimérico fino sobre o substrato metálico. Também podem ser observados alguns glóbulos sobre a superfície, devido ao crescimento de cadeias do polímero perpendicularmente a superfície. Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, pode-se observar que o filme de PANi permanece aderido na superfície metálica e que o ataque a superfície é menor do que para a liga sem revestimento.

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas, respectivamente, as imagens de microscopia óptica para a liga AA7075-T6 recoberta com um filme *casting* de PANi e com um revestimento de tipo bicamada de PANi. Os filmes de PANi *casting* são homogêneos sobre a superfície e estes são, aparentemente, mais espessos do que os filmes obtidos na deposição química. Para a amostra recoberta somente com o filme *casting*, após o ensaio de corrosão, pode-ser observado que o filme é rompido em vários pontos, o que permite a penetração de solução, e o substrato pode ser atacado por cloretos, consequentemente, ocorrendo a corrosão por pites.

Na Figura 25, após o ensaio de polarização para a amostra da AA7075-T6 recoberta com um revestimento bicamada de PANi, observa-se que há o rompimento do filme *casting* de PANi e consequentemente, o ataque do substrato. Ainda, pode ser notado que o número de pontos onde ocorre a quebra do filme de PANi *casting* neste revestimento tipo bicamada é menor, o que pode indicar uma melhora na aderência do revestimento sobre o substrato e, como resultado, um revestimento com melhores propriedades anticorrosivas.

Figura 23 – Imagens da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com PANi quimicamente depositada obtidas antes e após o ensaio de corrosão

Figura 24 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com filme *casting* de PANi antes e após o ensaio de corrosão

Figura 25 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas de PAni antes e após o ensaio de corrosão

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA8006-F sem revestimento (branco), e para as amostras recobertas com filme de PAni obtida na deposição química, com um filme *casting* de PAni e um revestimento bicamada de PAni em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹, naturalmente aerado. As medidas foram realizadas em triplicata e os parâmetros eletroquímicos obtidos são apresentados na Tabela 8.

Na Tabela 8, para a liga AA8006-F lixada e sem revestimento foi obtido o potencial de corrosão (E_{cor}) = -0,912 V e o potencial de pite (E_{pite}) = -0,671 V. Quando comparado com a liga AA7005-T6, a liga AA8006-F apresenta um valor de E_{cor} mais negativo, que indica que esta é mais susceptível a corrosão, ou seja, a oxidação da superfície ocorre mais facilmente. Contudo, a liga AA8006-F apresenta um maior valor de E_{pite} , refletindo em uma maior eficiência da camada de passivação na proteção contra o ataque por pites. A diferença entre o E_{pite} e o E_{cor} , ($\Delta E_{pass} = E_{pite} - E_{cor}$), fornece um índice de quanto resistente é a camada de passivação ao ataque por pites. Como apresentado nos resultados de PCA acoplado a microscopia óptica *in situ*, a liga AA8006-F ($\Delta E_{pass} = 0,241$) sofre corrosão localizada em alguns pontos da superfície, em comparação, a liga AA7075-T6 que apresenta um valor pequeno de ΔE_{pass} ($\Delta E_{pass} = 0,005$) é extremamente atacada por pites.

Figura 26 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e recoberta com (—) PAni quimicamente depositada, (—) filme de PAni *casting* e (—) bicamada de PAni, em NaCl 0,6 mol L⁻¹

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F

AA8006-F	$E_{\text{cor}} / \text{V}$	$j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Branco	$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
PAni deposição química	$-0,66 \pm 0,02$	$1,2 \pm 1,1$	$-0,61 \pm 0,02$
PAni “casting”	$-0,50 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,05$	$-0,26 \pm 0,05$
Bicamada	$-0,49 \pm 0,04$	$1,6 \pm 1,9$	$0,4 \pm 0,3$

Imagens ópticas e MEV da superfície da liga AA8006-F sem recobrimento, antes e após a realização das curvas de polarização são apresentadas na Figura 27. A superfície da liga AA8006-F antes do ensaio de corrosão é bastante rugosa e apresenta riscos do processo de lixamento. Depois do ensaio de polarização em meio aquoso contendo NaCl 0,6 mol L⁻¹, pode ser observado buracos na superfície da liga, decorrente da dissolução da matriz alumínio.

Pode ser observado na Figura 26 e Tabela 8, assim como para a liga AA7075-T6, quando a PAni é utilizada como revestimento protetor faz com que E_{cor} e E_{pite} sejam deslocados para valores mais positivos em relação ao eletrodo sem recobrimento, oferecendo proteção anódica e também efeito barreira.

Figura 27 – Imagens da superfície da liga AA8006-F obtidas antes e após o ensaio de corrosão

Para a liga AA8006-F, quando um filme *casting* de PANi é depositado sobre a superfície metálica ocorre uma considerável redução do valor de j_{cor} , entretanto, para os eletrodos recobertos com a PANi depositada quimicamente ou a recoberto com a bicamada de PANi, não é observada uma diminuição do valor j_{cor} . Para estes dois recobrimentos como pode ser observado na Figura 26, existe uma maior contribuição da densidade de corrente catódica para a determinação da j_{cor} .

Imagens ópticas e MEV da superfície da liga AA8006-F recoberta com o filme de PANi obtida na síntese do polímero, antes e após a realização das curvas de polarização são apresentadas na Figura 28.

Pelo método de deposição química de PANi sobre a liga AA8006-F, como pode ser observado nas imagens de M.O. (Figura 28), é formado um filme homogêneo sobre a superfície. Já na imagem de MEV, pode ser visto que além de recobrir a superfície em alguns pontos ocorre o crescimento de cadeias do polímero perpendicularmente a superfície.

Figura 28 – Imagens da superfície da liga AA8006-F recoberta com PAni quimicamente depositada antes e após o ensaio de corrosão

Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, o filme de PAni quimicamente depositado permanece aderido a superfície, apesar de em alguns pontos ocorrer a dissolução da matriz alumínio, formando buracos na superfície.

Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas, respectivamente, as imagens de microscopia óptica para a liga AA8006-F recoberta com um filme *casting* de PAni e com um revestimento de tipo bicamada de PAni. O filme de PAni *casting* obtido sobre a superfície da liga AA8006-F é, aparentemente, mais rugoso do que os obtidos sobre a liga AA7075-T6, devido ao fato deste revestimento adquirir a aparência irregular da superfície. Após o ensaio de corrosão, pode-se observar a formação de diversas bolhas na superfície do filme e alguns pontos onde ocorreu a perfuração deste revestimento, o que pode iniciar corrosão filiforme (corrosão sob a camada de PAni) e corrosão por pites.

Figura 29 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA8006-F recoberta com filme *casting* de PAni antes e após o ensaio de corrosão

Na Figura 30, antes do ensaio de polarização para a amostra AA8006-F recoberta com um revestimento bicamada de PAni, observa-se que o filme *casting* depositado sobre a superfície modificada com PAni depositada quimicamente é mais homogêneo do que o filme *casting* depositado diretamente sobre o substrato metálico. Após o ensaio de corrosão, pode ser visualizado que o filme de PAni *casting* (neste revestimento do tipo bicamada) é menos atacado, sendo observado a formação de pequenas bolhas no filme *casting*.

Figura 30 – Imagens de M.O. da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamadas de PAni antes e após o ensaio de corrosão

4.4.3 Ensaio de aderência

Na Figura 31 são apresentadas as imagens da superfície dos corpos de prova recobertos com filme *casting* de PANi e por bicamadas de PANi. Pelas fotografias obtidas antes do ensaio de aderência pode ser notado, que os filmes recobrem homogeneamente a substrato metálico. Quando o filme de PANi *casting* é aplicado diretamente sobre a superfície metálica sua aderência sobre o substrato não é satisfatória, como pode ser visto na Figura 31. Após o ensaio de aderência sobre o substrato pode ser observado que parte do filme é removido da liga AA7075-T6 e na liga AA8006-F, o filme *casting* é quase que completamente removido da superfície. No entanto, quando as superfícies das ligas de alumínio estudadas são modificadas pela deposição química de PANi, e então aplicado o filme *casting* sobre esta superfície, como pode ser visto na Figura 31, ocorre uma expressiva melhora na aderência destes filmes *casting* de PANi sobre o substrato. Tanto para a liga AA7075-T6 quanto para a liga AA8006-F não ocorre desprendimento do filme *casting* de PANi sobre os substratos, verificando que a possibilidade de obter um revestimento bicamada de PANi com excelente aderência sobre os substratos estudados neste trabalho.

Na deposição química de filmes de PANi, ocorre uma grande aderência do filme formado pois, segundo Trivedi [26], no início da polimerização da anilina ocorre a oxidação do monômero, levando à formação de um intermediário cátion radical de anilina que se adsorve quimicamente na superfície metálica. Posteriormente, na etapa de propagação da polimerização ocorre a formação de um filme polimérico sobre o substrato metálico e, em alguns pontos, ocorre o crescimento perpendicular à superfície de cadeias poliméricas, conforme pode ser observado no esquema da Figura 32a.

Na deposição de filmes *casting* de PANi, um emaranhado de cadeias poliméricas que estão dispersas no solvente começam a se agrupar enquanto o solvente é evaporado e se acomodam sobre a superfície da liga, formando assim, o revestimento. Portanto, só existe uma interação física entre o filme e o substrato o que faz com que a aderência do filme *casting* de PANi não seja adequada (Figura 32b).

Figura 31 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 e AA8006-F recobertas com filme *casting* de PAni e um filme bicamada de PAni

Ensaio de Aderência			
		Antes	Após
AA7075-T	PAni casting
	Bicamada (PAni quim. / PAni casting)
AA8006-F	PAni casting
	Bicamada (PAni quim. / PAni casting)

Figura 32 – Modelo de deposição dos filmes de PAni (a) pelo método de deposição química, (b) deposição de um filme casting e (c) de bicamadas de PAni

Contudo, ao se combinar os dois métodos anteriores de aplicação filmes de PAni, obtém-se um revestimento tipo bicamada de PAni mais aderente ao substrato metálico. Quando a PAni solubilizada em NMP é adicionado à superfície modificada com PAni depositada quimicamente, esta solução envolve as cadeias perpendiculares de PAni. Enquanto o solvente é evaporado, ocorre o inter cruzamento das cadeias poliméricas solubilizada no solvente, com as cadeias perpendiculares existente na superfície. Após o término da secagem, tem-se um filme *casting* de PAni presa as cadeias poliméricas adsorvidas sobre a superfície metálica, o que garante a maior aderência dos filmes *casting* de PAni sobre a superfície metálica (Figura 32c).

4.5 Deposição de camadas de cerato pelo método *electroless*

Nesta seção são apresentados os resultados de deposição de camadas de cerato na superfície das ligas AA7075-T6 e AA8806-F pelo método *electroless*, na qual foram estudados os parâmetros: concentração de H_2O_2 – 30% nos banhos de deposição e o tempo de deposição. Primeiramente, a morfologia dos depósitos de cerato obtidos neste método foi caracterizada por MEV. Em seguida, para avaliar a eficiência deste revestimento na proteção contra a corrosão das ligas AA7075-T6 e AA8006-F foram realizados o monitoramento do potencial de circuito aberto e obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica em meio contendo íons cloreto. A análise da superfície por microscopia óptica foi realizada antes e após as curvas de polarização.

4.5.1 Caracterização das camadas de cerato *electroless* por MEV

As camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F apresentam características distintas, sendo assim, sua distribuição e morfologia foram analisadas por MEV.

Na Figura 33 são apresentadas imagens obtidas por MEV com diferentes ampliações da superfície da liga AA7075-T6 modificadas com as camadas de cerato obtidas variando a concentração de H_2O_2 (30%) contida no banho de deposição e o tempo de deposição utilizado foi de 35 minutos.

Pode ser notado nas imagens de MEV que a superfície da liga AA7075-T6 é recoberta com uma fina camada de cerato. Com o aumento da concentração de H_2O_2 -30% no banho de deposição ocorre um aumento do número de glóbulos sobre a superfície metálica, isto acontece em decorrência da formação e precipitação de maior quantidade de óxidos e hidróxidos de cério próximos à superfície.

Figura 33 – Imagens de MEV da superfície da liga AA7075-T6 modificada com camadas de cerato obtidas por método *electroless* variando a concentração de H_2O_2 – 30% no banho de deposição

Na Figura 34, são apresentadas as imagens de MEV da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com camadas de cerato obtidas variando o tempo de deposição e utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 -30%.

Assim como o aumento da concentração de H_2O_2 promove a formação de maior quantidade depósitos sobre a liga metálica, pode-se observar maior quantidade de óxidos e hidróxidos de cério próximos à superfície e maior recobrimento da superfície com o aumento do tempo de deposição, conforme Figura 34.

Figura 34 – Imagens de MEV da superfície da liga AA7075-T6 modificada com camadas de cerato obtidas por método *electroless* em diferentes tempos de deposição

Na Figura 34 pode ser observada uma distribuição regular dos depósitos de cerato sobre a superfície da liga AA7075-T6. O aumento do tempo de deposição favorece a formação e precipitação de maior quantidade de óxidos e hidróxidos de cério sobre a superfície, o que fica evidenciado nas imagens de MEV, com o aumento de ilhas de cério na superfície. Nota-se que a morfologia destes depósitos é a mesma para os diferentes tempos de imersão, não sendo observado um espessamento dos depósitos de cerato com o aumento de tempo de deposição.

Os depósitos de cerato obtidos sobre a liga AA7075–T6 utilizando um banho contendo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentam uma morfologia diferente das camadas de cerato obtidas sobre o mesmo material quando utilizando banhos de deposição utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [46] ou CeCl_3 [62, 64]. Os autores apresentam a obtenção de espessas camadas de cerato quando estes sais são utilizados no banho de deposição, porém, o uso do sal de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, promove a formação de partículas finas de cerato, conforme evidenciado nas Figuras 33 e 34. Este resultado está em concordância com Kobayashi *et al.* [63], que sugerem em seu trabalho que o íon SO_4^{2-} age como um refinador de partículas durante o processo de deposição.

A liga AA7075–T6 não apresenta nenhum ataque à superfície ou formação de defeitos (presença de pites) após a deposição de cerato a se utilizar um banho contendo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. A preservação do substrato é uma vantagem da utilização deste sal em relação ao uso de CeCl_3 , comumente utilizado nas deposição da camada de cerato. Em alguns casos, a presença de cloreto causa o ataque por pites do substrato metálico durante o processo de deposição [79].

Segundo Hughes *et al.* [57] e Conde *et al.* [60], juntamente com a deposição das camadas de cerato ocorre o crescimento de uma camada de óxido, entretanto, os primeiros sugerem que as camadas de cerato possuem uma estrutura bicamada com óxido rico em cério na superfície externa recobrimdo uma camada de óxido de alumínio, enquanto que os segundos sugerem a incorporação da camada de cerato na camada de Al_2O_3 . Assim, para a deposição de cerato utilizando uma solução de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, onde obtém-se finas partículas de cerato, pode ocorrer a formação de uma camada composta por partículas de cerato embutidas na camada de óxido de alumínio, concordando com os resultados de Conde *et al.* [60]. Contudo, observa-se a formação de pequenos depósitos de cerato sobre a superfície quando utilizado $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, e não uma espessa camada de cerato, conforme relatado por Hughes *et al.* [57], o qual utiliza CeCl_3 .

Imagens obtidas por MEV da superfície da liga AA8006–F modificadas com a camada de cerato obtidas por método *electroless*, onde a concentração de H_2O_2 (30%) contida no banho de deposição foi variada e o tempo de deposição utilizado foi de 35 minutos, são apresentadas com diferentes ampliações na Figura 35.

Figura 35 – Imagens de MEV da superfície da liga AA8006-F modificada com camadas de cerato obtidas por método *electroless* variando a concentração de H_2O_2 – 30% no banho de deposição

Na Figura 35, a superfície da liga AA8006-F é recoberta com uma fina camada de cerato quando a deposição é realizada em um banho contendo 0,4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 -30%. Aumentando-se a concentração de H_2O_2 , a superfície continua sendo recoberta por uma fina camada de cerato, porém também ocorre a precipitação de óxidos e hidróxidos de cerato e a formação de depósitos sobre a superfície metálica.

As imagens de MEV obtidas para a superfície da liga AA8006-F com camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição (15, 25 e 35 min.), utilizando 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 -30%, com diferentes ampliações são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Imagens de MEV da superfície da liga AA8006-F modificada com camadas de cerato obtidas por método *electroless* em diferentes tempos de deposição

Pode-se notar que com o aumento do tempo de deposição ocorre a formação de depósitos sobre a superfície metálica. Assim, para o menor tempo de deposição, tem-se uma fina camada de cerato que recobre a superfície, e pequenas ilhas decorrentes da precipitação de partículas de cerato. Para o tempo de deposição de 25 min, a superfície possui uma maior quantidade de depósitos de cerato, localizados sobre a superfície.

Para a liga AA8006-F, pode-se observar nas imagens de MEV da superfície recoberta com as camadas de cerato (Figuras 35 e 36) a presença de algumas

cavidades no substrato metálico. Estas cavidades são decorrentes do processo de lixamento, no qual pode ocorrer o desprendimento de alguns precipitados intermetálicos da superfície. Portanto, não são provenientes da dissolução destes intermetálicos durante o processo de deposição *electroless*, como pode ser verificado na imagem de MEV da superfície somente polida na Figura 27.

Na literatura sobre deposição de camadas de conversão de cério geralmente é descrito que apenas os intermetálicos catódicos contribuem de forma significativa para a nucleação das camadas contendo cério [46, 79, 86-87]. Sendo assim, seria esperado, para a liga AA8006-F que possui uma grande quantidade de precipitados ocupando uma extensa área da superfície metálica (vide Figuras 6 e 7), a formação de uma camada espessa de cerato sobre a superfície, porém, não é o que ocorre, como pode ser comparado com a camada de cerato formada sobre a liga AA7075-T6. Portanto, somente a presença de intermetálicos catódicos não é um fator majoritário, sendo também relevante, sua natureza, seu poder e eficiência na redução do H_2O_2 .

Para a liga AA8006-F, quando utilizado $2 \mu L mL^{-1}$ de H_2O_2 -30%, para o menor tempo de deposição (15 min.), observa-se somente a morfologia de alguns glóbulos de cerato embutidos na camada de óxido de alumínio e não a ocorrência de depósitos sobre a superfície como observado para a liga AA7075-T6. Este fato, pode ser associado à menor atividade dos precipitados presentes na liga AA8006-F, fazendo com que a formação da camada de óxido de alumínio, também formada na deposição de cerato, passive a superfície e iniba a formação de OH^- e consequentemente, a precipitação de cerato. Contudo, com o aumento da concentração de H_2O_2 -30%, tem-se um aumento da quantidade de íons OH^- formado e, portanto, o favorecimento da precipitação e formação dos depósitos de cerato.

4.5.2 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 37 são apresentadas as variações de potencial de circuito aberto em meio de aquoso contendo $0,6 mol L^{-1}$ NaCl para a liga AA7075-T6 recoberta com camadas de conversão de cério, obtidas por método *electroless*, variando-se a concentração de H_2O_2 (30%) no banho de deposição, obtidas em 35 minutos.

Figura 37 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Quando a superfície é modificada com as camadas de cerato, o valor do PCA é mais positivo em relação ao da liga sem recobrimento durante todo o tempo de imersão (10.800 s), indício do enobrecimento da superfície pela modificação da mesma com as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless*. O aumento da concentração de H_2O_2 no banho de deposição pode produzir uma camada de cerato mais protetora sobre a liga AA7075-T6, conforme observado na Fig. 33 e, um valor de PCA mais positivo é observado para a superfície recoberta com a camada de cerato obtida em um banho de deposição contendo 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 -30%.

As variações do PCA para as amostras da liga AA7075-T6 recobertas com camadas de conversão de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição, imersas em meio de aquoso contendo 0,6 mol L^{-1} NaCl são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem revestimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Para os diferentes tempos de imersão ocorre um deslocamento de aproximadamente 20 mV para valores mais positivos em relação à liga sem revestimento, indicando que o uso de camadas de cerato sobre a liga AA7075-T6 obtida pelo método *electroless* enobrecem a superfície metálica.

Na Figura 39 são apresentadas as variações do PCA em meio de aquoso contendo 0,6 mol L^{-1} NaCl para amostras da liga AA8006-F recobertas com camadas de conversão de cério, obtidas por método *electroless*, sendo variada a concentração de H_2O_2 (30%) contida nos banhos de deposição.

Diferentemente do comportamento apresentados pelos revestimentos de cerato depositados sobre a liga AA7075-T6, na liga AA8006-F recoberta com cerato obtido na deposição *electroless*, a variação do PCA durante os 10.800 s de imersão é mais negativo em relação aos valores obtidos para a liga sem revestimento. Observa-se que o perfil das curvas de PCA é similar, ocorrendo inicialmente uma queda do valor do PCA e, em seguida, um aumento do valor do PCA com o aumento do tempo de imersão.

Figura 39 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Como mostrado anteriormente, a liga AA8006-F é facilmente oxidada, ocorrendo a formação de uma camada de óxido passiva sobre a sua superfície, evitando assim, a dissolução do substrato metálico. Portanto, observa-se nas curvas de PCA que a liga AA8006-F apresenta um valor de PCA mais positivo em relação à liga AA7075-T6. Quando a superfície é modificada com as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless*, o deslocamento dos valores de PCA para valores mais negativos sugerem que estas camadas oferecem proteção catódica à liga AA8006-F.

As variações do PCA para as amostras da liga AA8006-F recobertas com camadas de conversão de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição, imersas em meio aquoso contendo 0,6 mol L^{-1} NaCl são apresentadas na Figura 40.

Os perfis das curvas de PCA são muito similares. Primeiramente, ocorre uma queda do PCA, em seguida, com o aumento do tempo de imersão, ocorre o aumento deste valor de PCA, até que, ao término de 10.800 s de imersão, atinge-se o valor obtido para a liga sem recobrimento.

Figura 40 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Para a liga AA8006-F recoberta com as camadas de cerato obtidas nos diferentes tempos de deposição, observa-se que esta apresenta uma maior eficiência como protetor catódico nos tempos iniciais de imersão em NaCl, porém, com o aumento do tempo, devido à camada de cerato ser bastante fina, ocorre a permeação de solução e, o ataque ao substrato metálico. Com o espessamento da camada de óxido de alumínio, a variação do PCA das amostras recobertas após 10.000 s de imersão apresentam valores de PCA próximo ao da liga sem recobrimento.

4.5.3 Curvas Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1} de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com camadas de cerato obtidas na deposição *electroless*, variando-se a concentração de H_2O_2 – 30% no banho de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 9.

Figura 41 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato *electroless* obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H₂O₂ – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato *electroless* – Efeito concentração de H₂O₂ no banho de deposição

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
[H ₂ O ₂ – 30%]	0,4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,762 \pm 0,004$	$0,6 \pm 0,2$	$-0,744 \pm 0,003$
	2 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,746 \pm 0,005$	$1,2 \pm 0,2$	$-0,725 \pm 0,009$
	4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,729 \pm 0,006$	$0,98 \pm 0,08$	$-0,712 \pm 0,003$

Quando as camadas de cerato são depositadas sobre a liga AA7075-T6, não é observado um deslocamento significativo tanto do E_{cor} como do E_{pite} para valores mais positivos em relação à liga sem recobrimento. Porém, nota-se na curva de polarização, um decréscimo do valor de densidade de corrente catódica para as amostras recobertas com as camadas de cerato.

Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com camadas de cerato obtidas variando a concentração de H₂O₂ no banho de deposição, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato *electroless* – Efeito: concentração de H_2O_2 no banho de deposição

A formação de camadas de cerato, como descrita na literatura [80], é facilmente identificada, devido à formação de uma camada colorida (que varia de amarelo claro até tons alaranjados) sobre a liga metálica, podendo apresentar diferentes morfologias. Na deposição *electroless* utilizando um banho de deposição

contendo $0,4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30%, a superfície da liga AA7075–T6 é recoberta por uma fina e homogênea camada de cerato, conforme observado na Figura 42 antes do ensaio de corrosão. Com o aumento da concentração de H_2O_2 -30% no banho de deposição, observa-se, nas imagens ópticas da superfície, a formação de camadas de cerato mais escuras, indiciando um espessamento desta camada. Podem ser observadas também regiões mais claras na superfície ao redor de precipitados intermetálicos, podendo-se inferir na ocorrência de algum bloqueio próximo a estes sítios. Nota-se que estas regiões mais claras são mais extensas para as camadas obtidas em um banho contendo $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30%.

Nas imagens ópticas da superfície obtidas após o ensaio de corrosão (Fig. 42), pode-se constatar a formação de diversos pites no substrato metálico e a formação de diversos produtos de corrosão. A camada de cerato apresenta-se menos uniforme na superfície, o que é evidenciado pelos diversos pontos amarelos onde os depósitos de cerato permanecem aderidos à superfície. Devido à característica da camada de cerato ser formada por uma mistura de cério e óxido de alumínio, ao atingir o E_{cor} ocorre dissolução do substrato metálico e com isto, parte da camada de cerato é removida.

Na Figura 43 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075–T6 recobertas com camadas de cerato obtidas na deposição *electroless*, variando-se o tempo de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 10.

Como pode ser observado na Figura 43 e na Tabela 10, não ocorre um deslocamento significativo dos valores de E_{cor} e E_{pite} para valores mais positivos em relação à liga sem recobrimento para as ligas recobertas com as camadas de cerato. Porém, nota-se na curva de polarização, um decréscimo do valor de densidade de corrente catódica para as amostras recobertas com as camadas de conversão de cério obtidas em diferentes tempos de deposição.

Figura 43 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato *electroless* – Efeito: tempo de deposição

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
Tempo de deposição	15 min	$-0,751 \pm 0,006$	$0,6 \pm 0,6$	$-0,73 \pm 0,01$
	25 min	$-0,743 \pm 0,006$	$0,5 \pm 0,4$	$-0,72 \pm 0,01$
	35 min	$-0,729 \pm 0,006$	$0,98 \pm 0,08$	$-0,712 \pm 0,003$

Imagens ópticas da superfície da AA7075-T6 recoberta com camadas de cerato obtidas variando o tempo de deposição, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 44.

Figura 44 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato *electroless* – Efeito: tempo de deposição

Na Figura 44, observa-se que para o tempo de deposição de 15 minutos, a superfície da liga AA7075-T6 é recoberta por uma fina e homogênea camada de cerato. Com o aumento do tempo de deposição, assim como para o aumento da concentração de H_2O_2 , podem ser notadas regiões mais claras na superfície ao redor de precipitados intermetálicos.

Nas imagens ópticas da superfície obtidas após o ensaio de corrosão (Fig. 44), observa-se para os menores tempos de deposição a diminuição do número de depósitos de cerato sobre a superfície e o ataque por pites. Para a amostra recoberta com a camada de cerato obtido em 35 minutos, ocorre um ataque mais brando, podendo-se observar uma redução no tamanho e quantidade dos pites.

O uso de camadas de cerato obtido pelo método *electroless* (variando a concentração de H_2O_2 e tempo de deposição) sobre a liga AA7075-T6 reduz a densidade de corrente catódica, como pode ser observado nas curvas de polarização (Figuras 41 e 43). Segundo diversos autores [46, 60, 74, 88], a presença das camadas de cerato sobre os intermetálicos catódicos bloqueiam a reação de redução de O_2 dissolvido, diminuindo assim, as densidades de corrente catódica e, consequentemente, os processos de corrosão.

Os autores citados anteriormente demonstram que as camadas de cerato obtidas utilizando $CeCl_3$ e $Ce(NO_3)_3$ atuam como protetores catódicos, ocorrendo o deslocamento do E_{cor} para valores mais negativos em relação às ligas sem recobrimento, porém, neste trabalho, a aplicação de camadas de cerato, obtidas pelo método *electroless* utilizando-se um banho de deposição contendo $Ce_2(SO_4)_3$ sobre a liga AA7075-T6 nas diferentes condições utilizadas, levam a um pequeno deslocamento do E_{cor} para valores mais positivos, bem como do E_{pite} . Este resultado revela que a formação de uma camada mais protetora composta por finas partículas de cerato embutidas numa camada de óxido de alumínio enobrecem a superfície metálica.

Na Figura 45 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA8006-F recobertas com um camada de cerato obtida na deposição *electroless*, variando a concentração de H_2O_2 – 30% no banho de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 11.

A modificação da superfície da liga AA8006-F com camadas de cerato faz com que esta se torne mais nobre. Conforme observado na Figura 45 e na Tabela 11, o E_{cor} é deslocado para valores mais positivos em relação à liga sem revestimento, ocorrendo também uma diminuição do valor de densidade de corrente. Esta redução do valor de densidade de corrente pode estar associada ao fato da camada de cerato bloquear a interação entre intermetálicos presentes na superfície com a matriz alumínio, inibindo assim, a oxidação da superfície.

Figura 45 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem revestimento e revestida com camadas de cerato *electroless* obtidas em banho de cério, a 50 °C, durante 35 min e utilizando diferentes concentrações de H₂O₂ – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato *electroless* – Efeito concentração de H₂O₂ no banho de deposição

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
[H ₂ O ₂ – 30%]	0,4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,84 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,6$	$-0,627 \pm 0,007$
	2 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,839 \pm 0,007$	$0,3 \pm 0,2$	$-0,63 \pm 0,02$
	4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,79 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,4$	$-0,642 \pm 0,004$

Similarmente ao que ocorre para a liga AA7075-T6, para a liga AA8006-F o aumento da concentração de H₂O₂ – 30% no banho de deposição, não influencia em uma maior proteção com o aumento da concentração de H₂O₂. Pode-se notar na Figura 45 e na Tabela 11, a ocorrência de um pequeno aumento do E_{pite} quando as camadas de cerato são aplicadas sobre amostras das ligas AA8006-F.

Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com camadas de cerato obtidas variando a concentração de H₂O₂ no banho de deposição, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 46.

Figura 46 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato *electroless* – Efeito: concentração de H_2O_2 no banho de deposição

A superfície da liga AA8006-F é muito mais irregular que a da liga AA7075-T6, apresentando diversos riscos provenientes do processo de lixamento, podendo esta característica do substrato metálico alterar a morfologia das camadas de cerato formada, favorecendo a deposição de cerato em algumas regiões e inibindo em

outras, entretanto, podem ser observadas similaridades na morfologia entre as camadas obtidas sobre a liga AA7075-T6 e AA8006-F.

Assim como na liga AA7075-T6, para a amostra da liga AA8006-F imersa num banho contendo $0,4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30%, o substrato metálico é recoberto com uma fina e homogênea camada de cerato. Com o aumento da concentração de H_2O_2 nos banhos de deposição, as camadas de cerato obtidas são, aparentemente, mais espessas e irregulares, como pode ser observado na Figura 46. A obtenção das camadas em meio contendo íons SO_4^{2-} propicia a formação de finas partículas de cerato, que se depositam na superfície metálica, na qual ocorre, concomitantemente, a formação de óxido de alumínio, o que resulta, em uma camada composta por finas partículas de cerato dispersa numa camada de óxido de alumínio. Como observado na Figura 46, as partículas se distribuem sobre toda a superfície metálica e não se acumulam nas cavidades dos riscos ou em formato dendritico, devido à presença de intermetálicos catódicos nestas regiões.

Após o ensaio de corrosão, a superfície é atacada, ocorrendo a formação de pites. Assim como para a liga AA7075-T6, a formação de uma camada mista contendo óxidos e hidróxidos de cério com óxido de alumínio enobrece a superfície metálica, ocorrendo um aumento do valor de E_{pite} , entretanto, uma vez que as espécies agressivas, presentes no meio, permeiem esta camada, a mesma é atacada ocorrendo a formação de pites.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA8006-F recobertas com uma camada de cerato obtida na deposição *electroless*, variando o tempo de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 12.

Nota-se que o perfil das curvas de polarização para amostras da liga AA8006-F recobertas com camadas de cerato obtidas em 15 e 25 minutos são semelhantes, porém, para o tempo de deposição de 25 minutos, apesar do E_{cor} ser próximo aos valores obtidos nos demais tempos de deposição, observa-se, na Tabela 12, que ocorre uma queda no valor de densidade de corrente de corrosão. Para as amostras recobertas nos diferentes tempos de imersão os valores do E_{pite} são semelhantes, sendo este valor mais positivo do que o obtido para a liga sem recobrimento.

Figura 47 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com camadas de cerato obtidas em banho de cério, a 50 °C e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em meio de NaCl 0,6 mol L^{-1}

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato *electroless* – Efeito: tempo de deposição

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
Tempo de deposição	15 min	$-0,83 \pm 0,01$	2 ± 1	$-0,64 \pm 0,01$
	25 min	$-0,846 \pm 0,002$	$1,3 \pm 0,9$	$-0,64 \pm 0,02$
	35 min	$-0,79 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,4$	$-0,642 \pm 0,004$

Imagens ópticas da superfície da AA8006-F recoberta com camadas de cerato obtidas variando o tempo de deposição, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 48.

Figura 48 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato *electroless* – Efeito: tempo de deposição

Antes do ensaio de corrosão, nota-se que as camadas de cerato obtidas nos diferentes tempos de deposição apresentam morfologias similares. Para o tempo de deposição de 15 minutos, a superfície da liga AA8006-F é recoberta por uma fina e homogênea camada de cerato. Com o aumento do tempo de deposição ocorre um

espessamento da camada de cerato, como pode ser observado pelo escurecimento da camada obtida. Nota-se, que apesar das irregularidades da superfície, um revestimento homogêneo recobre o substrato, sugerindo a formação de uma camada mistura de óxidos de cério e alumínio.

Nas imagens ópticas da superfície obtidas após o ensaio de corrosão (Fig. 48), observa-se o ataque por pites e, mesmo assim, o recobrimento obtido nos diferentes tempos, permanece aderido ao substrato metálico, como pode ser observado pelo tom amarelado das superfícies.

Para a liga AA8006-T6, apesar das diversidades nas morfologias da superfície apresentadas entre as camadas de cerato obtidas utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 , a proteção oferecida pelos revestimentos obtidos é similar. Porém, quando o tempo de deposição é variado, observa-se que para as camadas de cerato obtidas a 35 minutos de deposição ocorre uma maior diminuição da densidade de corrente de corrosão. Este resultado indica que um maior tempo de imersão das amostras no banho de deposição propicia a formação de uma camada mais espessa composta por óxidos de cério e alumínio que inibe eficientemente as reações catódicas, bem como a oxidação do metal, revelando a capacidade deste revestimento ser mais eficiente na proteção da liga AA8006-F.

4.6 Bicamadas de cerato *electroless* e PANi

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção de um revestimento tipo bicamada constituído por camadas de cerato *electroless* e um filme de PANi sobre ligas AA7075-T6 e AA8806-F. Para avaliar a eficiência destes revestimentos na proteção contra a corrosão dos substratos metálicos foram realizados o monitoramento do potencial de circuito aberto e a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica em meio contendo íons cloreto, além de avaliação da aderência dos filmes de PANi sobre o substrato metálico.

4.6.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 49 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato e PANi, sendo as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* variando a concentração de H_2O_2 – 30 % no banho de deposição.

Para as amostras recobertas com bicamadas de cerato (obtidas utilizando 0,4 e $2 \text{ } \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 no banho de deposição) e PANi *casting* verifica-se que, no início da imersão (5.000 s) a variação de PCA permanece próxima aos valores obtidos para a amostra recoberta somente com o filme *casting* de PANi. Após 5.000 s, o PCA começa a decair até atingir o valor do PCA da amostra sem recobrimento. Entretanto, para o revestimento bicamada, onde a camada de cerato foi obtida em banho contendo $4 \text{ } \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , a variação de PCA durante os 10800 s de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto mantêm-se em valores mais positivos em relação a liga AA7075-T6 sem recobrimento e recoberta apenas com um filme de PANi *casting*.

Na Figura 50 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato e PANi, sendo as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* variando o tempo de deposição.

Para as bicamadas de cerato e PANi, onde as camadas de cerato foram obtidas utilizando $4 \text{ } \mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 em diferentes tempos de imersão, observa-se um perfil semelhante das curvas de variação de PCA. Nos tempos iniciais de imersão em solução NaCl, o PCA apresentado para as amostras da liga AA7075-T6 recobertas com as bicamadas é mais positivo do que para as amostras recobertas somente com filme *casting* de PANi, posteriormente, com o aumento do tempo de imersão, ocorre um pequeno decréscimo do valor de PCA.

Figura 49 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Figura 50 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Quanto maior o tempo de deposição das camadas de cerato presentes nas bicamadas, maior o deslocamento das curvas de PCA para valores mais positivos. Para a camada de cerato depositada num tempo de 15 minutos, conforme Figura 50, após 5.000 s o PCA atinge o valor próximo ao da liga somente recoberta com PANi, enquanto que para as camadas de cerato obtidas em tempos superiores, apesar, da queda dos valores de PCA com o aumento do tempo de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto, estes são superiores ao da liga recoberta somente com PANi.

Na Figura 51 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato e PANi, sendo as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* variando a concentração de H₂O₂ – 30 % no banho de deposição.

Para amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato (obtidas utilizando 0,4 e 2 µL mL⁻¹ de H₂O₂ no banho de deposição) e PANi *casting*, no início da imersão observa-se um PCA mais positivo que o da liga somente recoberta com PANi, ocorrendo posteriormente, com o aumento do tempo de imersão, uma queda do valor de PCA até atingir ao valores correspondentes ao da amostra recoberta somente com PANi. Porém, para a amostra recoberta com a camada de cerato obtida em banho contendo 4 µL mL⁻¹ de H₂O₂, a variação de PCA durante os 10.800 s de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto é semelhante a da amostra recoberta somente com um filme de PANi *casting*.

Na Figura 52 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato e PANi, sendo as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* variando o tempo de deposição.

Pode ser observado na Figura 52 que, independentemente do tempo utilizado nas deposições das camadas de cerato, tem-se uma variação similar dos PCA que oscilam ao redor dos valores obtidos para amostras da liga AA8006-F com e sem recobrimento do filme *casting* de PANi durante todo os 10.800 s de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto.

Figura 51 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Figura 52 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

4.6.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 53 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com bicamadas formadas por cerato obtido na deposição *electroless*, variando-se a concentração de H₂O₂ – 30% no banho de deposição e um filme *casting* de PAni. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 13.

Assim como o uso de filme de PAni *casting* enobrece a superfície da liga AA7075-T6, observa-se na Figura 53 que o uso de revestimentos bicamada de cerato e PAni também enobrecem a superfície, deslocando o E_{cor} para valores mais positivos. Entretanto, o uso de bicamadas formadas pela combinação de camadas de cerato obtidas em banho de deposição contendo diferentes concentrações de H₂O₂ e um filme de PAni apresentam valores de E_{cor} e E_{pite} inferiores aos obtidos para a PAni *casting* aplicada diretamente sobre o substrato metálico. O menor desempenho das bicamadas quando comparado ao filme *casting* de PAni pode ser associado à maior irregularidade e imperfeições do filme de PAni formado sobre a superfície modificada com o cerato.

Entre as bicamadas, aquela em que a camada de cerato foi obtida utilizando-se 4 µL mL⁻¹ de H₂O₂ apresenta um E_{cor} mais positivo. Na Tabela 13, verifica-se uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, conforme é aumentada a concentração de H₂O₂ no banho de deposição para a formação das camadas de cerato utilizadas na formação das bicamadas. Apesar do E_{pite} ser menor para as bicamadas em comparação ao revestimento utilizando somente o filme de PAni, seu valor é muito similar entre as bicamadas obtidas com diferentes concentrações de H₂O₂ no banho de deposição.

Figura 53 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PAni e com as bicamadas de cerato e PAni, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e PAni *casting*

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
PAni <i>casting</i>		$-0,516 \pm 0,008$	$0,5 \pm 0,6$	$-0,45 \pm 0,13$
[H_2O_2 – 30%]	0,4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,69 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,8$	$-0,51 \pm 0,09$
	2 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$
	4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,558 \pm 0,007$	$0,03 \pm 0,02$	$-0,49 \pm 0,03$

Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas formadas por cerato (obtido variando a concentração de H_2O_2 no banho de deposição) e um filme *casting* de PAni, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 54.

Figura 54 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e *PAni casting*

Antes do ensaio de corrosão, observa-se que o filme *casting* de *PAni* aplicado sobre a superfície modificada com as camadas de cerato é mais homogêneo quando comparado ao filme aplicado diretamente sobre a superfície metálica. Quando a solução *casting* de *PAni* é aplicada diretamente sobre a superfície da liga

AA7075-T6 (Fig. 24), ocorre o preenchimento de todas as cavidades e irregularidades formadas durante o processo de polimento e, após a secagem, o filme formado evidencia todas as marcas provenientes do lixamento. Quando a solução *casting* de PANi é aplicada sobre a amostra previamente modificada com cerato, obtém-se um filme homogêneo de PANi, porém, este apresenta alguns relevos. A modificação da superfície da liga por um recobrimento formado pelo espessamento da camada de óxido de alumínio e embutida nesta camada, partículas de cerato, favorece a obtenção de um filme de PANi mais homogêneo, enquanto, a presença de depósitos de cerato sobre esta camada mista, resulta em relevos no filme de PANi, devido à acomodação do mesmo sobre os depósitos de cerato formados durante a deposição *electroless*.

Após o ensaio de corrosão, pode-se observar a quebra do filme *casting* de PANi. Para a bicamada, onde a concentração de H_2O_2 utilizada na obtenção da camada de cerato é menor ($0,4 \mu\text{L mL}^{-1}$), observa-se um grande número de pequenos defeitos formados no filme *casting*. Já para as bicamadas onde foram utilizadas maiores concentração de H_2O_2 para obtenção da camada de cerato, observa-se um menor número de defeitos, porém de maior tamanho, conforme pode ser visto na Figura 54.

Na Figura 55 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com bicamadas formadas por camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição e um filme *casting* de PANi. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 14.

Os revestimentos bicamada formados com as camadas de cerato obtidas em 25 e 35 minutos apresentam E_{cor} menor do que o valor obtido quando a PANi é aplicada diretamente sobre a liga. Já quando a camada de cerato obtida em 15 minutos é utilizada na bicamada pode ser observado que tanto o E_{cor} como o E_{pite} são deslocados para valores mais positivos quando comparados com o revestimento formado somente por PANi.

Na Tabela 14, pode ser observada uma redução das densidades de corrente de corrosão para as bicamadas de cerato (obtidas em diferentes tempos de deposição) e um filme de PANi, sendo esta redução mais significativa para a amostra na qual a camada de cerato foi obtida em 15 minutos.

Figura 55 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 (—) sem revestimento e revestida com (—) filme de PAni e com as bicamadas de cerato e PAni, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida em diferentes tempos de imersão) e PAni casting

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
PAni casting		$-0,516 \pm 0,008$	$0,5 \pm 0,6$	$-0,45 \pm 0,13$
Tempo de deposição	15 min	$-0,5 \pm 0,1$	$0,006 \pm 0,004$	$0,1 \pm 0,5$
	25 min	$-0,59 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,07$	$-0,4 \pm 0,1$
	35 min	$-0,558 \pm 0,007$	$0,03 \pm 0,02$	$-0,49 \pm 0,03$

Imagens ópticas da superfície da AA7075-T6 recoberta com bicamadas formadas por camadas de cerato (obtidas variando o tempo de deposição) e um filme *casting* de PAni, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 56.

Figura 56 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida em diferentes tempo de imersão) e *PAni casting*

Para as bicamadas de cerato (obtidas em diferentes tempos de imersão) e *PAni*, observa-se na Figura 56, antes do ensaio de corrosão um recobrimento homogêneo da superfície pelo filme de *PAni* e a presença de diversos relevos no filme polimérico.

Após o ensaio de corrosão, verifica-se que a quebra do filme *casting* de PANi ocorre ao redor dos relevos presentes no filme. Também pode-se notar que o tamanho dos defeitos formados é maior, com o aumento do tempo de deposição das camadas de cerato presente nas bicamadas. As imagens ópticas obtidas para as superfícies das bicamadas após o ensaio de polarização potenciodinâmica corroboram com os resultados de polarização potenciodinâmica: o menor desempenho destas bicamadas em proteger a liga AA7075-T6 pode ser atribuído à quebra do filme de PANi próxima aos relevos presentes na superfície do mesmo.

Na Figura 57 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas formadas por camadas de cerato obtidas na deposição *electroless*, variando a concentração de H₂O₂ – 30% no banho de deposição e um filme *casting* de PANi. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 15.

Assim como para a liga AA7075-T6, a liga AA8006-F recoberta por bicamadas formadas pela combinação de camadas de cerato obtidas em banho de deposição contendo diferentes concentrações de H₂O₂ e o uso de PANi apresentam valores de E_{cor} inferiores aos obtidos para a PANi *casting* aplicada diretamente sobre o substrato metálico, entretanto, as bicamadas apresentem uma maior redução na densidade de corrente de corrosão. Os menores valores do E_{cor} obtidos para as bicamadas podem estar relacionado às irregulares do filme formado, facilitando assim sua quebra, porém, a combinação de uma camada mista (formada por óxidos de alumínio e cério) e o filme de PANi contribui para a redução da densidade de corrente.

Na Tabela 15, pode-ser observado que o E_{píte} para as bicamadas é muito próximo daquele obtido para a PANi aplicada diretamente sobre a superfície desta liga. Estes resultados podem indicar que uma vez que ocorre a quebra do filme de PANi, ocorre imediatamente o ataque puntiforme no substrato metálico.

Imagens ópticas das superfícies da liga AA8006-F recobertas com bicamadas formadas por cerato (obtido variando a concentração de H₂O₂ no banho de deposição) e um filme *casting* de PANi, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 58.

Figura 57 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e utilizando diferentes concentração de H_2O_2 – 30%: (—) 0,4, (—) 2 e (—) 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$, durante 35 min, em NaCl 0,6 mol L^{-1}

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e PANi *casting*

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
	Branco	$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
	PAni <i>casting</i>	$-0,50 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,05$	$-0,26 \pm 0,05$
[H_2O_2 – 30%]	0,4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,6 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,04$	$-0,3 \pm 0,1$
	2 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,87 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,01$	$-0,2 \pm 0,1$
	4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	$-0,7 \pm 0,2$	$0,025 \pm 0,008$	$-0,3 \pm 0,1$

Figura 58 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2) e *PAni casting*

Antes do ensaio, de corrosão, observa-se que um filme homogêneo de *PAni* recobre a superfície da liga AA8006-F previamente modificada com cerato e, devido à acomodação do filme *casting* de *PAni* sobre os depósitos de cerato aplicados na

superfície da liga, o filme polimérico apresenta diversos relevos em sua extensão (Fig. 58).

Após o ensaio de corrosão, ocorre a quebra do filme *casting* de PANi, entretanto, grande parte do revestimento mantém sua integridade, sendo observado alguns pequenos pontos onde ocorre a quebra do filme de PANi, diferentemente do que ocorre na liga AA7075-T6, onde dependendo da condição utilizada para deposição da camada de cerato, ocorre uma variação do número de pontos de ataque, bem como o tamanho dos defeitos formados.

Na Figura 59 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas formadas por camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição e um filme *casting* de PANi. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 16.

Os revestimentos bicamadas formados com as camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de imersão e um filme de PANi sobre a liga AA8006-F apresentam E_{cor} menor do que o valor obtido quando a PANi *casting* é aplicada diretamente sobre a liga de alumínio. Na Tabela 16 verifica-se que o E_{cor} quase não diferencia entre as bicamadas e que ocorre uma significativa redução da densidade corrente de corrosão para as bicamadas de cerato (obtidas em 15 e 35 min) e PANi.

A amostra revestida com a bicamada, onde a camada de cerato foi obtida em 15 min., possui um valor de E_{pite} mais negativo do que a amostra somente recoberta com PANi, entretanto, para outras amostras revestidas com bicamadas onde a camada de cerato foi depositada em tempos maiores (25 e 35 min), os valores de E_{pite} obtidos são próximos ao da amostra da liga AA8006-F somente recoberta com PANi.

Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamadas formadas por camadas de cerato (obtidas variando o tempo de deposição) e um filme *casting* de PANi, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 60.

Figura 59 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F (—) sem revestimento e revestida com (—) filme de PAni e com as bicamadas de cerato e PAni, sendo a camada de cerato *electroless* obtida em banho de cério, a 50 °C e e 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 – 30% em diferentes tempos de imersão: (—) 15, (—) 25 e (—) 35 min, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida em diferentes tempos de imersão) e PAni casting

		$E_{\text{cor}} / \text{V vs. ECS}$	$j_{\text{cor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V vs. ECS}$
Branco		$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
PAni casting		$-0,50 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,05$	$-0,26 \pm 0,05$
Tempo de deposição	15 min	$-0,6 \pm 0,1$	$0,02 \pm 0,01$	$-0,49 \pm 0,07$
	25 min	$-0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,2$	$-0,3 \pm 0,2$
	35 min	$-0,7 \pm 0,2$	$0,025 \pm 0,008$	$-0,3 \pm 0,1$

Figura 60 – Imagens ópticas antes e após o ensaio de corrosão da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada cerato *electroless* (obtida em diferentes tempo de imersão) e *PAni casting*

Antes do ensaio de corrosão da liga AA8006-F com as bicamadas de cerato (obtida variando o tempo de deposição) e filme *casting* de *PAni*, observa-se que: quando o filme de *PAni* é aplicado sobre a superfície modificada com camadas de cerato, obtêm-se filmes mais irregulares e com maior número de relevos com o

aumento do tempo de deposição das camadas de cerato. (Fig. 60). Para a amostra onde a camada de cerato foi obtida em 15 minutos, observa-se um filme *casting* mais homogêneo.

Após o ensaio de corrosão, assim como ocorre para as bicamadas onde o parâmetro concentração de H_2O_2 no banho de deposição das camadas foi alterado, observam-se pequenos pontos onde ocorre a quebra do filme de PANi e ocorre o ataque ao substrato.

A potencialidade do uso de uma bicamada composta por camadas de conversão de cério e um filme de PANi para proteção contra a corrosão foi apresentada por Johansen *et al.* [74]. Estes autores descrevem a obtenção de um revestimento duplex formado por camadas de conversão de cério obtidas em um banho de deposição contendo $Ce(NO_3)_3$ e um filme *casting* de PANi sobre a liga AA6063 e relatam que este revestimento duplex foi significativamente mais efetivo do que quando utilizando isoladamente a camada de conversão de cério ou um filme de PANi na proteção contra à corrosão do substrato metálico em meio aquoso contendo íons cloreto. Os autores demonstram que apesar do E_{cor} obtido pelo revestimento duplex se inferior ao da PANi aplicada diretamente sobre o substrato metálico e do E_{pite} ser próximo entre os dois sistemas (revestimento bicamada e o filme de PANi), ocorre uma significativa redução da densidade de corrente de corrosão, evidenciando a maior eficiência na proteção contra a corrosão.

Apesar de diferenças nas características dos substratos metálicos, bem como, nas morfologias dos depósitos de cerato obtidos utilizando diferentes sais de cério ($Ce_2(SO_4)_3$ e $Ce(NO_3)_3$) para obtenção de bicamadas de cerato e PANi, os resultados de corrosão utilizando a técnica de curvas de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl obtidos neste trabalho para as bicamadas de cerato e PANi corroboram com os resultados descritos por Johansen *et al.* [74].

Apesar dos resultados de polarização potenciodinâmicas demonstrarem que E_{cor} como E_{pite} para os revestimentos bicamadas (cerato *electroless* e PANi) são inferiores aos daqueles obtidos quando a PANi é aplicada diretamente sobre o substrato metálico, a utilização de um revestimento bicamada diminui, em alguns casos, a densidade de corrente de corrosão, indicando uma maior aderência dos revestimentos bicamadas sobre os substratos metálicos.

4.6.3 Ensaio de aderência

Nas Figuras 61 e 62 são apresentadas as imagens das superfícies recobertas com bicamadas formadas por uma camada de cerato *electroless* (onde foram variadas as condições de deposição – tempo e concentração de H_2O_2) e um filme *casting* de PAni, respectivamente, para as ligas AA7075-T6 e AA8006-F.

Pelas fotografias obtidas antes do ensaio de aderência pode ser notado que os revestimentos recobrem uniformemente o substrato metálico. Para ambas as ligas não é observado o desprendimento do filme *casting* de PAni, quando se utiliza bicamadas (camada de cerato *electroless* e filme *casting* de PAni), diferentemente do que ocorre quando o filme de PAni *casting* é aplicado diretamente sobre a superfície metálica (Fig. 31), e sua aderência sobre o substrato metálico não é satisfatória.

Os resultados do teste de aderência mostram a possibilidade adicional das camadas de cerato como promotores de aderência para o filme *casting* de PAni, promovendo assim, excelente aderência aos revestimentos bicamada como um todo (camada de cerato *electroless* e filme *casting* de PAni) sobre os substratos estudados neste trabalho.

Quando a solução *casting* de PAni é aplicada sobre a superfície modificada com as camadas de cerato, ocorre maior dispersão desta solução sobre a superfície modificada e a mesma é percolada na estrutura formada pelos depósitos de cerato presentes na superfície, até ocorrer o preenchimento de todos caminhos dentro da estrutura de óxidos de cério e alumínio e, em seguida, o recobrimento dos depósitos de cerato pela solução *casting*.

No processo de secagem da solução *casting* e formação do filme polimérico ocorre a coalescência entre o filme *casting* de PAni e a camada de cerato, justificando a maior aderência dos revestimentos bicamada sobre a superfície metálica.

Segundo Mol *et al.* [89], camadas de cerato formadas sobre as ligas AA7075-T651 e AA2024-T351 melhoraram consideravelmente a resistência contra a corrosão filiforme, além disto, as camadas de cerato podem atuar como promotores de adesão.

Figura 61 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato *electroless* e PANi

Figura 62 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato *electroless* e PANi

4.7 Eletrodeposição de camadas de cerato

Nesta seção são apresentados os resultados sobre a eletrodeposição de camadas de cerato na superfície das ligas AA7075-T6 e AA8806-F, mostrando a influência do tempo de deposição e da concentração de H_2O_2 – 30%. Para avaliar a eficiência das camadas de cerato obtidas por este método na proteção contra a corrosão dos substratos metálicos foram realizados o monitoramento do potencial de circuito aberto e a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica em meio contendo íons cloreto.

4.7.1 Caracterização das camadas de cerato catódico por MEV

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA7075-T6 são apresentadas na Figura 63.

A camada de cerato formada em 30 s de deposição sobre a liga AA7075-T6 recobre toda a superfície da amostra, porém, observam-se duas regiões com diferentes morfologias, sendo a primeira de um recobrimento mais regular caracterizada por uma camada mais extensa e com finas trincas e uma segunda região identificada por largas placas de camadas de cerato formadas em decorrência da quebra do filme depositado.

Com o aumento do tempo de deposição ocorre um espessamento da camada de cerato. Os revestimentos obtidos em 60 e 120 s apresentam morfologias similares, sendo aparentemente a camada obtida em 120 s mais espessa. Nestes tempos de deposição é obtido um filme todo quebrado (após a secagem) constituído por inúmeras placas de cerato. Nota-se na ampliação de 5.000 vezes uma região inferior caracterizada por um filme mais homogêneo e trincado e uma camada superior constituída por um filme todo estilhaçado.

Figura 63 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA7075-T6 são apresentadas na Figura 64. Com o aumento da concentração de H_2O_2 na solução utilizada na eletrodeposição ocorre a formação de um revestimento mais homogêneo sobre a superfície. Para o depósito obtido em 30 s, observa-se que o filme formado é mais homogêneo, porém, este apresenta diversas trincas que geram diversas placas da ordem de $2 \mu\text{m}$ distribuídas de forma regular sobre a superfície.

Figura 64 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Com o aumento de tempo de deposição, consequentemente, ocorre o espessamento da camada de cerato sobre a superfície. Para a deposição em 60 s, o filme mais espesso trinca, após o processo de secagem, gerando placas maiores do que na deposição em 30 s, também distribuídas homoganeamente na superfície. Já para o depósito mais espesso formado na deposição realizada em 120 s, podem ser identificadas duas regiões com características distintas: uma região onde o processo de secagem produz diversas rachaduras no filme, com características semelhantes aos dos filmes obtidos nos outros tempos de deposição e outra região constituída

por duas camadas, sendo, uma superior formada por depósitos em formato de placas largas e uma camada inferior constituída de pontos de depósitos de cerato que dão sustentação à camada de cerato mais externa formada.

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA7075–T6 são apresentadas na Figura 65.

Com o aumento da concentração de H_2O_2 , observa-se que os depósitos obtidos em 30 s e 60 s apresentam a mesma morfologia daqueles obtidos quando foi utilizada metade desta concentração de H_2O_2 (Fig. 64). Entretanto, para a deposição durante 120 s e $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se a presença de uma única camada, espessa e toda rachada, de cerato.

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA7075–T6 são apresentadas na Figura 66. Nestas condições, na ampliação de 1.000 vezes, observa-se que para as eletrodeposições realizadas em 30 e 60 s além do recobrimento por uma camada de cerato, em alguns pontos ocorrem a formação de depósitos mais volumosos de cerato. Pode-se notar na ampliação de 5.000 vezes para os diferentes tempos de deposição que a camada de cerato possui uma estrutura mais granulada.

Figura 65 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Figura 66 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA7075-T6 utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA8006–F são apresentadas na Figura 67.

A camada de cerato formada em 30 s de deposição sobre a liga AA8006–F apresenta uma região mais regular que recobre quase toda a superfície da amostra e outra região formada por pedaços da camada de cerato que se rompem durante o processo de secagem formando trincas na camada de cerato.

Figura 67 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Com o aumento do tempo de deposição ocorre um espessamento da camada de cerato e observa-se que estes filmes se formam de maneira mais tensionada, pois após a secagem observa-se a formação de filmes com mais rachaduras, possuindo características da estrutura de barro rachado.

Na Figura 68, são apresentadas as imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA8006-F.

Figura 68 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Com o aumento da concentração de H_2O_2 na solução utilizada na eletrodeposição ocorre a formação de um revestimento mais espesso sobre a superfície. As camadas formadas apresentam diversas rachaduras e apresentam uma morfologia parecida com placas, distribuídas como em um mosaico. Os revestimentos obtidos nos diferentes tempos de deposição aparentam estar se soltando da superfície. Com o aumento de tempo de deposição ocorre a formação de um revestimento constituído de placas mais espessas

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA8006–F são apresentadas na Figura 69. Para o revestimento obtido em 30 s, observa-se que a camada de cerato é formada homogeneamente sobre a superfície, porém, a maior riqueza de detalhes da ampliação de 5.000 vezes revela que a camada de cerato obtida apresenta diversas trincas.

Com o aumento de tempo de deposição ocorre o espessamento da camada de cerato sobre a superfície. Para a deposição em 60 s, como observado na ampliação de 5.000 vezes, é obtido um revestimento formado por duas camadas, uma camada superior com formato de largas placas e uma camada inferior que sofreu fraturas assemelhando-se à camada obtida em 30 s. Já para o depósito mais espesso formado na deposição realizada em 120 s, a camada de cerato obtida apresenta uma morfologia de placas que se formam após o processo de secagem e adquirem a estrutura de estilhaços encaixados como em um mosaico.

As imagens de MEV dos depósitos de cerato obtidos por eletrodeposição utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição sobre a liga AA8006–F são apresentadas na Figura 70. Pode-se observar na ampliação de 1.000 vezes, que a superfície é recoberta homogeneamente pela camada de cerato formada e que sua espessura aumenta com o tempo de deposição. Pode-se notar, na ampliação de 5.000 vezes, que o filme formado apresenta diversas fissuras e assim como para a camada de cerato obtida nesta condição sobre a liga AA7075–T6, o revestimento obtido apresenta uma estrutura mais granulada.

Figura 69 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Figura 70 – Imagens de MEV dos depósitos obtidos catodicamente sobre a liga AA8006-F utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão

Nas imagens de MEV das camadas de cerato obtidas utilizando diferentes condições de deposição, pode ser observado que em alguns casos a morfologia das camadas de cerato sobre a superfície das ligas AA7075-T6 e AA8006-F são similares, como por exemplo, nas amostras obtidas utilizando 2 ou $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 . Já em outros casos, quando utilizado $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , a morfologia da camada de cerato é totalmente diferente entre os dois substratos metálicos.

As características morfológicas das camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico são influenciadas pelo tempo de deposição, concentração de H_2O_2

utilizada na solução de deposição, e também, pelo substrato metálico. Um maior espessamento da camada de cerato é obtido com o aumento do tempo de deposição bem como com a concentração de H_2O_2 . E ainda, o aumento da concentração de H_2O_2 produz uma camada de cerato mais irregular sobre o substrato metálico.

Quando comparadas as camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico com aquelas obtidas pelo método *electroless*, nota-se que as camadas obtidas pelo método eletroquímico são mais espessas e apresentam grande quantidade de fissuras. Na literatura é relatada a presença de diversas fissuras nas camadas de cério obtidas sobre diversas superfícies metálicas (liga de alumínio AA2024, aço inoxidável, aço carbono) por métodos eletroquímicos (deposição catódica ou anódica, sendo a largura destas fissuras dependente das condições utilizadas [50-51, 70-72]. Segundo estes autores, a formação de fissuras na camada de cerato pode ser associada: i) ao processo de desidratação durante o processo de secagem, onde ocorre a contração e quebra do filme formado; ii) à tensões de cisalhamento entre o substrato e os depósitos de cerato; iii) à formação de bolhas durante a eletrodeposição; ou iv) à aplicação de valores altos de densidade de corrente na qual pode ocorrer a formação de um filme tensionado e a quebra do mesmo. Para a deposição catódica de camadas de cerato sobre a liga de alumínio AA2024, Brunelli *et al.* [71] demonstram que as camadas obtidas utilizando a densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} apresentam as melhores propriedades anticorrosivas.

4.7.2 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 71 são apresentadas as variações de potencial de circuito aberto das amostras da liga AA7075-T6 recobertas com camadas de cerato obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 (2, 4, 8 e $25 \mu\text{L mL}^{-1}$) e diferentes tempos de deposição (30, 60 e 120 s).

Figura 71 – PCA da liga AA7075-T6 sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$

O perfil das curvas de PCA apresenta comportamentos distintos, mudam conforme o tempo de deposição e a concentração de H_2O_2 na solução de deposição. Para os depósitos obtidos utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, o comportamento da curva de PCA é similar entre depósitos obtidos em 60 e 120 s, sendo os valores de PCA ligeiramente superiores ao da liga sem recobrimento. Entretanto, para o depósito obtido em 30 s, no início da imersão, o valor de PCA é próximo ao da liga sem recobrimento e posteriormente, ocorre uma diminuição do valor de PCA com o aumento do tempo de imersão. Esta proteção catódica oferecida pela camada obtida em 30 s pode estar relacionada à formação de uma camada de cerato mais homogênea sobre a superfície (Fig. 63), enquanto que, para as camadas obtidas nos outros tempos de deposição (60 e 120 s), devido à formação de uma camada de cerato mais espessa que pode, primeiramente, bloquear a permeação de espécies agressivas e atuar como efeito barreira, ocorrendo um baixo enobrecimento da superfície.

Já para a deposição utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , o perfil das curvas obtidas para os tempos de 60 e 120 s é semelhante ao das curvas obtidas utilizando os mesmos tempos de deposição e a concentração de $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 . Porém, para o revestimento obtido em 30 s, o PCA no início da imersão apresenta valor mais negativo do que a liga sem recobrimento e com o aumento do tempo de imersão, após 6.000 s, o valor de PCA da liga recoberta com este revestimento se torna ligeiramente superior ao da liga sem recobrimento.

Para os recobrimentos obtidos utilizando uma solução de sulfato de cério (III) e $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que para o revestimento obtido em 30 s, a variação de PCA durante os 10.800 s de imersão em meio contendo íons cloreto permanece em valores mais negativos em relação à liga sem recobrimento. Já para aquele obtido em 60 s, logo no início da imersão observa-se um valor de PCA mais positivo em relação à liga sem recobrimento que rapidamente, decai até atingir os valores de PCA para a liga recoberta com a camada de cerato obtido em 30 s, e posteriormente, a variação de PCA obtida pelos dois revestimentos descritos permanecem semelhantes até o final de 10.800 s de imersão em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Por fim, para a camada de cerato obtida em 120 s, observa-se na Figura 71, que a variação de PCA apresenta valores mais positivos em relação à liga sem recobrimento durante 4.000 s de imersão, após este tempo, ocorre uma queda do PCA e em seguida, a variação de PCA se mantém próxima à $-0,79 \text{ V}$, valor mais negativo do que ao da liga sem recobrimento.

Finalmente, para os revestimentos obtidos utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que o perfil das curvas de variação de PCA para os diferentes tempos de deposição é semelhante. Inicialmente, amostras da liga AA7075-T6 recobertas com camadas de cerato, obtidas nos diferentes tempos de deposição, apresentam um valor de PCA superior ao da liga sem recobrimento. Ao atingir aproximadamente 3.000 s de imersão em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre um decréscimo do valor de PCA e durante o restante do tempo de imersão, a variação do PCA permanece em valores mais negativos em relação à liga sem recobrimento.

Na Figura 72 são apresentadas as variações de potencial de circuito aberto de amostras da liga AA8006-F recobertas com camadas de cerato obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 (2, 4, 8 e $25 \mu\text{L mL}^{-1}$) e diferentes tempos de deposição (30, 60 e 120 s).

Figura 72 - PCA da liga AA8006 sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Para os depósitos obtidos sobre a liga AA8006-F utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, o comportamento da curva de PCA é similar quando os depósitos são obtidos em 60 e 120 s. No início da imersão em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, o valor de PCA é semelhante ao da liga sem recobrimento, porém, ao atingir aproximadamente 3.000 s de imersão, ocorre um decaimento do valor de PCA que continua durante o restante dos 10.800 s de imersão. Já para o depósito obtido em 30 s, a variação de PCA permanece em valores mais negativos do que a liga sem recobrimento durante todo o período de imersão.

Para as deposições utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , independentemente do tempo de deposição utilizado para obtenção das camadas de cerato, logo no início das medidas de monitoramento do PCA, ocorre uma queda do PCA para valores mais negativos, sendo esta queda mais pronunciada para a amostra recoberta, obtida em 30 s.

Para os recobrimentos obtidos utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes tempos de deposição, observa-se que a variação de PCA durante os 2.000 s de imersão em meio contendo íons cloreto permanece próxima ao da liga sem recobrimento. Após este tempo, ocorre uma queda dos valores de PCA para valores mais negativos, sendo esta queda ligeiramente mais acentuada para o revestimento obtido em 30 s.

Já para os revestimentos obtidos utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que para a camada de cerato obtida em 120 s, a variação de PCA permanece similar ao da liga sem recobrimento durante os 10.800 s de imersão, enquanto que para as camadas obtidas em 30 e 60 s, até 2.000 s de imersão, a variação de PCA permanece próxima ao da liga sem recobrimento e após este tempo ocorre a queda do PCA para valores mais negativos.

4.7.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 73 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com uma camada de cerato obtida na deposição catódica, onde foram variados a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 17.

Pode-se observar na Figura 73, que para a liga AA7075-T6 quando recoberta com camadas de cerato catódico obtidas utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 , em tempos de 30 e 60 s ocorre uma redução da densidade de corrente catódica e conseqüentemente, uma diminuição da densidade de corrente de corrosão. O mesmo não ocorre para as deposições utilizando o tempo de 120 s. Este resultado demonstra que em tempos maiores de deposição da camada de cerato tem-se um excesso de OH^- no meio, devido à reação de eletroredução de H_2O_2 , e a formação de uma camada contendo mais óxidos/hidróxidos de Ce^{4+} . Conforme a equação 4 (pág. 39), com a presença de H_2O_2 pode ocorrer a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} e segundo Brunelli *et al.* [71] e Dabalà *et al.* [79] a presença de camadas de cerato com maior quantidade de Ce^{4+} a torna menos protetora.

Figura 73 – Curvas de Polarização da liga AA7075-T6 sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

A aplicação de camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico sobre a liga AA7075-T6 nas condições utilizadas não altera significativamente o valor do E_{cor} , porém, conforme observado na Tabela 17, o uso destas camadas desloca o E_{pite} para valores mais positivos. A camada formada sobre a superfície da liga pode estar recobrindo os intermetálicos presentes, inibindo assim, a formação do par galvânico entre a matriz alumínio e os precipitados intermetálicos catódicos, o que dificulta a formação de pites.

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catódicamente

<i>Tempo de deposição</i>			$E_{cor} / V \text{ vs. ECS}$	$j_{cor} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$E_{pite} / V \text{ vs. ECS}$
Branco			$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
[H₂O₂ – 30%]	2 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,77 \pm 0,01$	$1,327 \pm 0,001$	$-0,752 \pm 0,008$
		60 s	$-0,769 \pm 0,006$	$1,3 \pm 0,1$	$-0,75 \pm 0,01$
		120 s	$-0,759 \pm 0,003$	$2,4 \pm 0,2$	$-0,738 \pm 0,004$
	4 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,76 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,06$	$-0,724 \pm 0,003$
		60 s	$-0,74 \pm -0,01$	$0,60 \pm 0,08$	$-0,71 \pm 0,01$
		120 s	$-0,76 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,3$	$-0,74 \pm 0,01$
	8 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,751 \pm 0,007$	$0,6 \pm 0,1$	$-0,72 \pm 0,01$
		60 s	$-0,75 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,3$	$-0,73 \pm 0,02$
		120 s	$-0,761 \pm 0,005$	1 ± 1	$-0,737 \pm 0,006$
	25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30s	$-0,759 \pm 0,007$	$1,0 \pm 0,8$	$-0,728 \pm 0,006$
		60 s	$-0,738 \pm 0,007$	$1,3 \pm 0,3$	$-0,714 \pm 0,007$
		120 s	$-0,751 \pm 0,009$	$2,2 \pm 0,6$	$-0,72 \pm 0,01$

Nas Figuras 74, 75, 76 e 77 são apresentadas as imagens ópticas das superfícies da liga AA7075-T6 recobertas com camadas de cerato catódico antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica para as camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição e utilizando, respectivamente, 2, 4, 8 e 25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H₂O₂.

As morfologias das camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico foram descritas anteriormente pela caracterização por MEV. Uma das características mais relatadas na literatura sobre as camadas de conversão de cério é sua coloração, como pode ser observado nas imagens ópticas das amostras da liga AA7075-T6 revestidas com cerato, os depósitos de cério apresentam uma coloração com tons de amarelo.

Figura 74 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 75 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 76 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 77 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Para as camadas de cerato obtidas no maior tempo de deposição (120 s) observa-se uma cor amarela mais intensa (tons alaranjados), o que, segundo alguns autores [71, 79], demonstra indicar a predominância de Ce^{4+} nos depósitos, o que

corroboraria com os resultados das curvas de polarização, indicando a menor proteção oferecida pelas camadas de cerato obtidas nesta condição.

No método eletroquímico pode-se obter um revestimento de cerato mais espesso que os obtidos no método *electroless*. Porém, após a secagem ocorre a quebra da camada de cerato formada, obtendo-se um revestimento com diversas trincas, o que pode acarretar na exposição da superfície metálica, enquanto que, no método *electroless* uma camada mista de óxidos de alumínio com cerato é obtida.

Nas imagens ópticas, obtidas antes do ensaio de corrosão, um filme mais homogêneo e com maior recobrimento do substrato é obtido quando utilizando as seguintes condições: deposições realizadas utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 durante 60 s ou $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 durante 30 ou 60 s. Para outras condições é obtido um filme todo trincado onde nas fissuras pode ser observado o brilho metálico característico do substrato. Já para os depósitos obtidos utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 em 30 s, observa-se que em algumas regiões da superfície não ocorrem a deposição da camada de cerato, sendo estas regiões concêntricas a um ponto central, o qual parece conter intermetálicos catódicos.

Após o ensaio de corrosão, diferentemente do que ocorre para as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* onde parte da camada é removida, os revestimentos obtidos pelo método eletroquímico apresentam as mesmas características exibidas antes da polarização potenciodinâmica.

Nas imagens ópticas após o ensaio de corrosão, observa-se que espécies agressivas do meio permeiam a camada de cerato, atacam o substrato metálico e ocorre a formação de pites. O ataque à superfície ocorre tanto em regiões onde o substrato metálico é exposto devido às trincas na camada de cerato, como em regiões onde a camada de cerato formada é mais homogênea. O ataque ao substrato metálico é evidenciado por diversos pontos escuros recobertos com a camada de cerato.

Na Figura 78 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA8006-F recobertas com camadas de cerato obtidas na deposição catódica, onde foram variados a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 18.

Figura 78 – Curvas de Polarização da liga AA8006-F sem recobrimento (—) e recoberta com camadas de conversão de cério obtidas por deposição catódica, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

O uso de camadas de cerato catódico sobre a liga AA8006-F faz com que ocorra um pequeno deslocamento do valor de E_{cor} para valores mais positivos em relação à liga sem recobrimento, sendo exceção, as camadas de cerato obtidas utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 nos diferentes tempos de imersão, nas quais os valores de E_{cor} obtidos são muito similares à liga sem revestimento.

Como pode ser observado na Tabela 18, não ocorre uma significativa redução da densidade de corrente de corrosão quando amostras da liga AA8006-F são recobertas com cerato catódico, podendo-se observar um aumento em alguns casos como, por exemplo, nas amostras recobertas com as camadas de cerato depositas utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 nos diferentes tempos de imersão.

O menor desempenho anticorrosivo apresentado pelas camadas obtidas utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 pode ser explicado, conforme, Brunelli *et al.* [71] e Dabalà *et al.* [79]. Segundo estes autores, o aumento da concentração de H_2O_2 na solução de deposição favorece a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} e a formação de camadas de cerato com maiores quantidade de Ce^{4+} que são menos protetoras.

Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente

<i>Tempo de deposição</i>			E_{cor} / V vs. ECS	j_{cor} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{pite} / V vs. ECS
Branco			$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
[H ₂ O ₂ – 30%]	2 $\mu\text{L mL}^{-1}$	30 s	$-0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,9$	$-0,62 \pm 0,06$
		60 s	$-0,88 \pm 0,07$	$1,6 \pm 0,9$	$-0,62 \pm 0,04$
		120 s	$-0,8 \pm 0,1$	3 ± 1	$-0,64 \pm 0,01$
	4 $\mu\text{L mL}^{-1}$	30 s	$-0,82 \pm 0,07$	1 ± 1	$-0,55 \pm 0,02$
		60 s	$-0,8 \pm 0,1$	1 ± 1	$-0,59 \pm 0,05$
		120 s	$-0,87 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,9$	$-0,57 \pm 0,02$
	8 $\mu\text{L mL}^{-1}$	30 s	$-0,8 \pm 0,1$	1 ± 1	$-0,55 \pm 0,04$
		60 s	$-0,89 \pm 0,03$	2 ± 2	$-0,57 \pm 0,01$
		120 s	$-0,87 \pm 0,04$	1 ± 1	$-0,57 \pm 0,03$
	25 $\mu\text{L mL}^{-1}$	30s	$-0,92 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,8$	$-0,57 \pm 0,02$
		60 s	$-0,91 \pm 0,05$	2 ± 1	$-0,55 \pm 0,02$
		120 s	$-0,89 \pm 0,03$	3 ± 1	$-0,562 \pm 0,006$

É interessante notar que o uso de camadas de cerato obtidas sobre a liga AA8006–F, utilizando o método eletroquímico, desloca o E_{pite} para valores mais positivos. Estes resultados indicam que estas camadas de cerato inibem a formação do par galvânico entre a matriz alumínio e os precipitados intermetálicos presentes na liga, dificultando a dissolução da matriz e consequentemente, a formação de defeitos no substrato metálico.

Nas Figuras 79, 80, 81 e 82 são apresentadas as imagens ópticas das superfícies da liga AA8006–F recobertas com camadas de cerato eletroquímico antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica para as camadas de cerato obtidas em diferentes tempos de deposição e utilizando, respectivamente, 2, 4, 8 e 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H₂O₂.

Figura 79 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão, antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 80 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão, antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 81 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão, antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 82 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com cerato depositado catodicamente utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) e diferentes tempos de imersão, antes e após curvas de polarização potenciodinâmica

Antes do ensaio de corrosão, pode-se observar que as características da camada de cerato obtida sobre a liga AA8006-F pelo método eletroquímico são bastante diferentes, conforme a condição utilizada na eletrodeposição.

Para os depósitos obtidos utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , o filme obtido é todo quebradiço e estilhaçado. Quando a concentração de H_2O_2 é dobrada ($4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2), a camada de cerato formada sobre a superfície é mais homogênea e, com o aumento do tempo de deposição, ocorre um espessamento desta camada, a qual após o processo de secagem é trincada.

Com o aumento da concentração de H_2O_2 para 8 e $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , as camadas de cerato obtidas são mais espessas comparando os mesmos tempos de deposição, observa-se que ocorre um maior recobrimento do substrato metálico e que para o maior tempo de deposição (120 s) ocorre um aumento da largura das trincas formadas.

Após o ensaio de corrosão, pode-se observar a formação de diversos defeitos sobre o substrato metálico. As espécies agressivas do meio, íons cloreto, permeiam as camadas de cerato eletrodepositadas e atacam o substrato metálico, ocorrendo a dissolução da matriz alumínio e formação de diversos defeitos na superfície metálica. O ataque da superfície ocorre mesmo nas amostras onde a camada de cerato é mais homogênea e recobre de forma regular todo o substrato metálico, como observado nas Figuras 81 e 82, para os tempos de deposição de 30 e 60 s.

4.8 Bicamadas de cerato catódico e PANi

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção de revestimentos bicamada constituídos por camadas de cerato catódico e um filme de PANi *casting* sobre as ligas AA7075-T6 e AA8806-F. Para avaliar a eficiência destes revestimentos na proteção contra a corrosão dos substratos metálicos foram realizados: o monitoramento do potencial de circuito aberto e a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica em meio contendo íons cloreto, além de avaliar a aderência dos filmes de PANi sobre o substrato metálico modificado com as camadas de cerato.

4.8.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 83 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA7075–T6 recobertas com bicamadas de cerato catódico (variando a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição) e o filme de PANi.

Para as bicamadas onde a camada de cerato catódico foi obtida utilizando $2 \text{ }\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 nos diferentes tempos de deposição pode-se observar que a variação de PCA é similar a variação de PCA da liga AA7075–T6 somente recoberta com PANi. Porém, quando a concentração de H_2O_2 é dobrada ($4 \text{ }\mu\text{L mL}^{-1}$) para obtenção da camada de cerato na bicamadas, observa-se um maior deslocamento para valores mais positivos em relação à liga somente recoberta com PANi.

Para as bicamadas onde a camada de cerato foi obtida utilizando $8 \text{ }\mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 , em um tempo de deposição de 30 s, o valor de PCA se mantém próximo à $-0,3 \text{ V}$ durante os 4.000 s iniciais de imersão, sendo este valor muito superior ao obtido para a liga somente recoberta com PANi, e após este tempo ocorre uma queda do PCA até o valor de $-0,73 \text{ V}$, onde permanece até completar 10.800 s de imersão. Quando a camada de cerato presente na bicamada foi obtida utilizando um tempo de deposição de 60 s, a variação de PCA da liga recoberta com esta bicamada permanece durante os 10.800 s de imersão em NaCl em um valor próximo ao obtido para a liga somente recoberta com PANi ($E_{\text{ca}} = -0,75 \text{ V}$). Já para a liga recoberta com a bicamada, onde a camada de cerato foi obtida em 120 s, o PCA permanece durante os 10.800 s de imersão próximo ao valor de $-0,72 \text{ V}$, sendo este superior aos obtidos para a liga somente recoberta com PANi.

A variação de PCA para a liga recoberta com a bicamada de cerato e PANi, no qual a camada de cerato foi obtida utilizando $25 \text{ }\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 em 60 e 120 s, permanece em torno de $-0,73 \text{ V}$ durante os 10.800 s de imersão em meio contendo íons cloretos, porém, para a camada obtida em 30 s, o PCA permanece em torno de $-0,26 \text{ V}$, durante os primeiros 8.000 s de imersão. Após este tempo ocorre um decaimento do PCA para o valor de $-0,73 \text{ V}$ até o restante da medida.

Figura 83 – PCA da liga AA7075-T6 (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PANi e com as bicamadas de cerato e PANi, sendo a camada de cerato depositada catódicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 84 é apresentada a variação de potencial de circuito aberto em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato catódico (variando a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição) e o filme *casting* de PANi.

Na variação de PCA da liga AA8006-F recoberta com bicamadas de cerato catódico e PANi é observada um perfil diferente nas curvas de PCA para cada condição utilizada. Diferentemente do que ocorre para a liga AA7075-T6, onde a aplicação das bicamadas de cerato catódico e PANi sobre o substrato metálico faz com que o valor de PCA apresentem valores similares ou deslocados para valores mais positivos em relação à liga recoberta somente com PANi, durante os 10.800 s de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto, para a liga AA8006-F dependendo da condição utilizada na deposição catódica das camadas de cerato, observa-se que os valores de PCA são mais positivos ou mais negativos em relação à liga recoberta somente com PANi.

Figura 84 – PCA da liga AA8006-F (—) sem recobrimento e revestida com (—) filme de PAni e com as bicamadas de cerato e PAni, sendo a camada de cerato depositada catódicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Para as bicamadas sobre a liga AA8006-F, nas quais a camada de cerato catódico foi obtida utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que aquela obtida em 30 s, inicialmente apresenta PCA igual a $-0,75 \text{ V}$, com o aumento do tempo de imersão este valor decai até atingir o valor de $-0,9 \text{ V}$ após 10.800 s de imersão. Para as amostras obtidas em 60 e 120 s, os valores de PCA permanecem sempre mais positivos que aqueles obtidos para a liga somente recoberta com PAni, durante os 10.800 s de imersão.

Já para as bicamadas na qual a camada de cerato foi obtida utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , em um tempo de deposição de 30 s, o valor de PCA se mantém próximo à $-0,95 \text{ V}$ durante os 10.800 s de imersão, sendo este valor inferior ao obtido para a liga somente recoberta com PAni. Para as bicamadas nas quais os tempos de deposição das camadas de cerato foram 60 e 120 s, no início do tempo de imersão, o valor de PCA é mais positivo do que para a liga somente recoberta

com PANi, e com o aumento do tempo de imersão ocorre uma queda do valor de PCA até atingir o valor próximo à $-0,85$ V ao término da medida.

Quando a camada de cerato está presente na bicamada que foi obtida utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e o tempo de deposição de 30 s, a variação de PCA da liga recoberta apresenta valores mais negativos em relação à liga somente recoberta com PANi. Com o aumento do tempo de deposição da camada de cerato presente na bicamada (60 e 120 s), o valor de PCA das amostras apresentam no início da medida, valores mais positivos em relação à liga somente recoberta com PANi e com o aumento do tempo de imersão, o PCA decai até atingir o valor de $-0,79$ V para a bicamada (PANi / cerato obtida em 60 s) e o valor de $-0,75$ V para a bicamada (PANi / cerato obtida em 120 s).

A variação de PCA para a liga recoberta com a bicamada de cerato e PANi, no qual a camada de cerato foi obtida utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 em 30 e 60 s apresenta durante 10.800 s valores inferiores quando comparados aos da liga recoberta somente com PANi. Porém, para a camada obtida em 120 s, no início da medida, o valor do PCA é mais positivo do que para a amostra recoberta somente com PANi ($-0,65$ V), e posteriormente com o aumento do tempo de imersão ocorre uma queda dos valores de PCA até alcançar o valor de $-0,85$ V no término da medida, valor de PCA inferior ao da amostra recoberta somente com PANi.

A interpretação das curvas de PCA dos revestimentos bicamadas de cerato e PANi é complicada, primeiramente, devido à diferenças na morfologia e aderência dos revestimentos formados que podem contribuir para maior ou menor proteção oferecida por estes revestimentos, e segundo, pelo fato de o meio corrosivo (solução aerada de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$) conter, simultaneamente, oxigênio molecular dissolvido e íons cloreto. Os revestimentos utilizados podem contribuir, portanto de duas maneiras: i) agregando um maior efeito barreira, evitando o ataque por pites e ii) atuando como um inibidor catódico, ao impedir a reação de redução de oxigênio.

4.8.2 Curvas de Polarização Potenciostática

Na Figura 85 são apresentadas as curvas de polarização potenciostática em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ de amostras da liga AA7075-T6 recobertas com bicamadas formadas por cerato catódico (variando a concentração de H₂O₂ e o tempo de deposição) e um filme *casting* de PAni. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 19.

Figura 85 - Curvas de polarização da liga AA7075-T6 sem recobrimento (—), recoberta com filme de PAni (—) e com bicamadas formadas por cerato e PAni, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H₂O₂ em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

Tabela 19 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas de cerato depositado catodicamente e PAni *casting*

<i>Tempo de deposição</i>			$E_{cor} / V \text{ vs. ECS}$	$j_{cor} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$E_{pite} / V \text{ vs. ECS}$
Branco			$-0,768 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,4$	$-0,763 \pm 0,005$
PAni <i>casting</i>			$-0,516 \pm 0,008$	$0,5 \pm 0,6$	$-0,45 \pm 0,13$
Concentração de H_2O_2	2 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,46 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,01$	$-0,4 \pm 0,1$
		60 s	$-0,57 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,02$	$-0,5 \pm 0,1$
		120 s	$-0,62 \pm 0,07$	$0,06 \pm 0,03$	$-0,4 \pm 0,2$
	4 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,6 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,7$
		60 s	$-0,3 \pm 0,4$	$0,02 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,6$
		120 s	$-0,5 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,07$	$-0,4 \pm 0,2$
	8 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,2 \pm 0,2$	$0,003 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0,2$
		60 s	$-0,3 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,08$	$-0,2 \pm 0,4$
		120 s	$-0,41 \pm 0,08$	$0,007 \pm 0,002$	$-0,2 \pm 0,1$
	25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,4 \pm 0,3$	$0,003 \pm 0,002$	$0,1 \pm 0,6$
		60 s	$-0,1 \pm 0,3$	$0,004 \pm 0,002$	$0,7 \pm 0,6$
		120 s	$-0,2 \pm 0,1$	$0,004 \pm 0,003$	$0,1 \pm 0,5$

Pode-se observar na Figura 85, que o uso de bicamadas formadas pela combinação de camadas de cerato obtidas catodicamente (variando a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição) e o uso de PAni sobre a liga AA7075-T6 apresentam valores de E_{cor} similares ou mais positivos em relação à liga somente recoberta com PAni. As bicamadas onde a camada de cerato foi obtida utilizando 2 e 4 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H_2O_2 (nos diferentes tempos de deposição) apresentam E_{cor} semelhante ao da amostra somente recoberta com PAni, porém, para as camadas mais espessas de cerato (obtidas utilizando 8 e 25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H_2O_2), o E_{cor} é deslocado para valores mais positivos. Na Tabela 19, observa-se que o uso destas bicamadas diminui a densidade de corrente de corrosão, sendo obtidos menores valores quando se tem a combinação de uma camada mais espessa de cerato (obtidas utilizando 8 e 25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H_2O_2) e o filme de PAni. Observa-se também

como ocorre um maior deslocamento do E_{pite} para valores mais positivos quando utilizada a bicamada de cerato mais espessas e o filme de PANi.

Nas Figuras 86, 87, 88 e 89 são apresentadas as imagens ópticas das superfícies da liga AA7075-T6 recoberta com bicamadas formadas por camada de cerato catódico e um filme de PANi antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica, onde as camadas de cerato foram obtidas em diferentes tempos de deposição e utilizando, respectivamente, 2, 4, 8 e 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 .

Para a bicamada onde a camada de cerato foi obtida utilizando 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que o filme de PANi recobre os depósitos de cerato formando grandes relevos na superfície do filme de PANi, sendo bastante evidente a morfologia dos depósitos de cerato da camada inferior (Fig.86). Quando a concentração de H_2O_2 é aumentada para 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ e utilizado o tempo de deposição de 30 s, observa-se que o filme de PANi presente na bicamada é mais homogêneo, podendo ser observados pequenos relevos. Com o aumento do tempo de deposição das camadas de cerato, observa-se que devido às trincas presentes na camada de cerato, a solução *casting* de PANi preenche os vãos formados e, após a evaporação do solvente, o filme de PANi formado revela todos os contornos dos depósitos de cerato. Quanto maiores as placas e mais profundas e maiores as cavidades das trincas das camadas de cerato, mais facilmente a solução *casting* de PANi consegue preencher os caminhos formados entre os depósitos de cerato e assim, após a evaporação do solvente, é formado um filme de PANi com maior quantidade de relevos, que evidenciam a morfologia das camadas de cerato da parte inferior.

Com o aumento da concentração de H_2O_2 (8 e 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$), apesar de ocorrer um espessamento das camadas de cerato catódico com o aumento da concentração, o filme de PANi formado apresenta morfologias similares quando comparados entre as camadas obtidas nos mesmos tempos de deposição. Para o tempo de deposição da camada de cerato igual a 30 s, um filme de PANi mais homogêneo é formado sobre a superfície, apresentando pequenos relevos, porém, como o aumento do tempo de deposição a solução *casting* de PANi permeia entre as trincas das camadas de cerato obtidas, formando um filme *casting* com diversos relevos, sendo mais evidentes as características dos depósitos de cerato quanto maior for a largura das trincas em suas camadas.

Figura 86 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 87 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 88 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 89 – Imagens ópticas da superfície da liga AA7075-T6 recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

De forma geral, as bicamadas formadas por uma camada de cerato catódico e um filme *casting* de PANi produzem revestimentos com superfícies mais irregulares e com diversos relevos, isto ocorre devido à presença de uma camada de cerato mais

espessa e toda repleta de trincas. Já as bicamadas de cerato *electroless* e PAni possuem uma superfície mais homogênea, decorrente da formação do filme de PAni sobre uma superfície recoberta com uma camada mais regular de composição mista de óxido de alumínio e cerato.

Após o ensaio de corrosão, pode-se observar a quebra do filme de PAni em alguns pontos da superfície, para as amostras recobertas com bicamadas, na qual a camada de cerato catódico foi obtida utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 e no menor tempo de deposição (30 s), o que ocorre devido à formação de um filme com menores irregularidades na superfície. Já para as bicamadas contendo as camadas de cerato obtidas em 60 e 120 s, a obtenção de um filme de PAni mais irregular, devido à presença de diversos relevos decorrentes do recobrimento dos depósitos de cerato na parte inferior, faz com que a quebra do filme de PAni ocorra em regiões que compreendam as trincas presentes na camada de cerato. Pode ser observado que ocorre a quebra do filme nestes pontos e, a rachadura se estende por todo o caminho formado pelos vãos presentes entre os depósitos de cerato. Dependendo da profundidade e largura destas trincas na camada de cerato, observa-se que o filme de PAni pode se romper e destacar gerando diversos defeitos (conforme Figuras 86 e 87 para camada de cerato obtidas em 60 s), ou o filme pode simplesmente se romper e formar um estrutura do tipo estriada.

O uso de um revestimento bicamada (cerato catódico e PAni) sobre a liga AA7075-T6, como observado nas imagens ópticas após o ensaio de corrosão, apresenta diversos relevos e irregularidades permite que a quebra do filme de PAni presente neste sistema ocorra mais facilmente.

Na Figura 90 são apresentadas as curvas de polarização em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de amostras da liga AA8006-F recobertas com bicamadas formadas por cerato catódico (variando a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição) e um filme *casting* de PAni. Os parâmetros eletroquímicos obtidos destas curvas de polarização são apresentados na Tabela 20.

Para a liga AA8006-F, quando se utilizam bicamadas (cerato catódico e PAni), observa-se a diminuição da densidade de corrente de corrosão e, apesar dos valores de E_{cor} e E_{pite} serem deslocados para valores mais positivos em relação à liga sem revestimento, oferecendo proteção anticorrosiva ao substrato metálico, estes valores são inferiores aos obtidos para a amostra somente recoberta com PAni.

Figura 90 – Curvas de polarização da liga AA8006-F sem recobrimento (—), recoberta com filme de PAni (—) e com bicamadas formadas por cerato e PAni, sendo a camada de cerato depositada catodicamente, utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 em diferentes tempos de deposição: (—) 30, (—) 60 e (—) 120 s, em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Diferentemente do que ocorre para a liga AA7075-T6, onde uso de bicamadas formadas pela combinação de camadas de cerato catódico e PAni leva à propriedades anticorrosivas (deslocamento para valores mais positivos do E_{cor} e E_{pite} , além da redução considerável da densidade de corrente) superiores ao da PAni aplicada diretamente sobre o substrato metálico, como pode ser observado na Tabela 19, para a liga AA8006-F as propriedades anticorrosivas das bicamadas são inferiores às da PAni aplicada diretamente sobre o substrato metálico.

Tabela 20 - Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização para a liga AA8006-F recoberta com bicamadas de cerato depositado catodicamente e PAni *casting*

<i>Tempo de deposição</i>			$E_{cor} / V \text{ vs. ECS}$	$j_{cor} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$E_{pite} / V \text{ vs. ECS}$
Branco			$-0,912 \pm 0,007$	$1,7 \pm 0,7$	$-0,671 \pm 0,009$
PAni <i>casting</i>			$-0,50 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,05$	$-0,26 \pm 0,05$
Concentração de H_2O_2	2 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,69 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,01$	$-0,49 \pm 0,08$
		60 s	$-0,66 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,07$	$-0,509 \pm 0,002$
		120 s	$-0,64 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,8$	$-0,5 \pm 0,1$
	4 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,78 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,02$	$-0,4 \pm 0,1$
		60 s	$-0,70 \pm 0,06$	$0,2 \pm 0,1$	$-0,48 \pm 0,08$
		120 s	$-0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$
	8 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,82 \pm 0,08$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,1$
		60 s	$-0,72 \pm 0,06$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,2$
		120 s	$-0,66 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,3$
	25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$	30 s	$-0,77 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,03$	$-0,5 \pm 0,2$
		60 s	$-0,7 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,7$
		120 s	$-0,7 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,3$	$-0,3 \pm 0,4$

Nas Figuras 91, 92, 93 e 94 são apresentadas as imagens ópticas das superfícies da liga AA8006-F recobertas com bicamadas formadas por camada de cerato catódico e um filme de PAni antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica, onde as camadas de cerato foram obtidas em diferentes tempos de deposição e utilizando, respectivamente, 2, 4, 8 e 25 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H_2O_2 .

Assim como para a liga AA7075-T6, o revestimento bicamada (cerato catódico e PAni) sobre a liga AA8006-F apresenta diversos relevos e irregularidades. Para a bicamada na qual a camada de cerato foi obtida utilizando 2 $\mu L \text{ mL}^{-1}$ de H_2O_2 , observa-se que o filme de PAni recobre os depósitos de cerato, evidenciando todos seus contornos (Fig. 91).

Figura 91 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 92 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 93 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

Figura 94 – Imagens ópticas da superfície da liga AA8006-F recoberta com bicamada de cerato catódico e PANi, sendo a camada de cerato depositada utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) em diferentes tempo, antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica

O filme de PANi presente nas bicamadas obtidas utilizando 4 e 8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e o tempo de 30 s para deposição de cerato, é mais homogêneo. Já quando a concentração de H_2O_2 é aumentada para 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ e o mesmo tempo de deposição é utilizado, observa-se a presença de um filme com diversos relevos, que destacam a morfologia dos depósitos de cerato catódico (Fig.94).

Com o aumento do tempo de deposição, 60 e 120 s, das camadas de cerato (utilizando as diferentes concentrações de H_2O_2), observa-se que quanto maior a largura das trincas presentes na camada de cerato, mais facilmente a solução *casting* de PANi as preenche e, após a evaporação do solvente, o filme de PANi é formado, revelado todos os contornos dos depósitos de cerato, conforme Figuras 92, 93 e 94.

Após o ensaio de corrosão, pode-se observar para as amostras recobertas com bicamadas, a formação de diversas bolhas, que ocorrem devido à quebra do filme de PANi e, permeação de solução subjacente ao revestimento. Somente para amostras recobertas com as bicamadas, onde a camada de cerato foi obtida utilizando umas das seguintes condições: 2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e tempo de deposição de 60 ou 120 s; e 25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e tempo de deposição de 30 s, ocorre somente a quebra do filme de PANi em alguns pontos da superfície, sem formação de bolhas.

4.8.3 Ensaio de aderência

Nas Figuras 95 e 96 são apresentadas as imagens das superfícies recobertas com bicamadas formadas por uma camada de cerato catódico (variando a concentração de H_2O_2 e o tempo de deposição) e filme *casting* de PANi, respectivamente, para as ligas AA7075-T6 e AA8006-F.

Pelas fotografias obtidas antes do ensaio de aderência pode ser notado, que os revestimentos recobrem homogeneamente o substrato metálico e, apesar dos filmes *casting* de PANi serem escuros, nota-se, em algumas amostras diversos relevos no filme polimérico devido à presença dos depósitos de cerato na camada inferior sobre a superfície metálica.

Figura 95 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA7075-T6 recobertas com bicamadas de cerato catódico e PANi

Figura 96 – Imagens obtidas no ensaio de aderência para as ligas AA8006-F recobertas com bicamadas de cerato catódico e PANi

		2 $\mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 – 30%			4 $\mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 – 30%			
		30 s	60 s	120 s	30 s	60 s	120 s	
Antes	Após
		8 $\mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 – 30%			25 $\mu\text{L mL}^{-1}$ H_2O_2 – 30%			
		30 s	60 s	120 s	30 s	60 s	120 s	
Antes	Após

A aderência das bicamadas de cerato catódico e o filme de PAni *casting* sobre as ligas estudadas depende fortemente das características da camada de cerato catódico depositada sobre as duas diferentes superfícies metálicas. Este comportamento difere do que ocorre com as bicamadas de cerato *electroless* e PAni *casting* (Figuras 61 e 62), onde se observa o desprendimento do filme *casting* de PAni (presente na bicamada) sobre os substratos metálicos, independentemente da condição utilizada para a deposição *electroless* da camada de cerato.

Para a liga AA7075-T6, quando utilizada a concentração de $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e um tempo de 30 s, observa-se que uma pequena parte do filme se destaca próximo ao corte realizado, enquanto que grande parte do filme permanece aderido ao substrato. Já para os outros dois tempos de deposição, o filme de PAni permanece todo aderido. Para a liga AA8006-F, quando utilizada a concentração de $2 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 e independente do tempo de deposição, o filme *casting* de PAni permanece completamente aderido à superfície metálica.

Na Figura 63, as imagens de MEV das camadas de cerato obtidas em 60 e 120 s sobre a liga AA7075-T6 e nas imagens de MEV da Figura 67 para a liga AA8006-F, nota-se que as camadas de cerato apresentam grandes fissuras e os depósitos permanecem presos em alguns pontos da superfície, assim, quando aplicado o filme de PAni, este possui uma maior área de contato com a superfície modificada com cerato, aumentando a aderência sobre a superfície.

Já para as bicamadas obtidas utilizando de $4 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , para a liga AA7075-T6 ocorre desprendimento de grande parte do filme de PAni quando a camada de cerato é obtida em 30 s e uma parte do filme é destacada da superfície quando a camada de cerato é obtida em 60 s. Já para a bicamada onde a camada de cerato é obtida em 120 s, o revestimento permanece inteiramente aderido à superfície metálica. Para a liga AA8006-F, nesta condição independentemente do tempo de deposição, grande parte do revestimento é removido após o ensaio de aderência. Nas imagens de MEV dos depósitos de cerato obtido nestas condições sobre a liga AA8006-F (Fig. 68), observa-se que a camada de cerato apresenta uma morfologia de placas o que poderia dificultar a permeação da solução *casting* de PAni e conseqüentemente leva a uma menor aderência.

Para as bicamadas, onde a camada de cerato foi obtida utilizando $8 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , tanto para a liga AA7075-T6 como para a liga AA8006-F, utilizando-se tempos de deposição iguais a 30 e 120 s, os filmes de PAni apresentam boa aderência,

porém, quando a camada de cerato é obtida em 60 s, parte do revestimento é removido após o ensaio de aderência.

Finalmente, para as bicamadas em que a camada de cerato foi obtida utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 sobre a liga AA7075-T6, observa-se que ocorre a completa remoção da bicamada, onde as camadas de cerato foram depositadas em 30 e 60 s, e para a amostra na qual a camada de cerato foi obtida em 120 s, uma grande parte do revestimento é removida do substrato metálico. Já para a liga AA8006-F, uma boa aderência é observada para os revestimentos bicamadas, onde a camada de cerato foi obtida em 60 e 120 s, utilizando $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 .

Os resultados de aderência para bicamadas de cerato catódico e filme de PANi *casting* demonstram que tanto o tempo de deposição, como a concentração de H_2O_2 utilizada para a deposição das camadas de cerato, podem influenciar na aderência do filme de PANi e, conseqüentemente, tanto a aderência como a morfologia dos revestimentos bicamadas obtidos influenciam na sua atuação como revestimentos anticorrosivos para proteção contra a corrosão das ligas AA7075-T6 e AA8006-F em meio aquoso contendo íons cloreto.

5 Conclusões

O principal precipitado encontrado na liga AA7075–T6 foi $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$, enquanto que, na liga AA8006–F foram identificados $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ e $\text{Al}_3(\text{Fe,Mn})$. Nos ensaios de microscopia óptica *in situ* durante obtenção das curvas de polarização, tanto os precipitados presentes na liga AA7075–T6 bem como na liga AA8006–F são catódicos em relação à matriz alumínio o que contribui para a quebra do filme de passivação, promovendo a formação de pites na liga AA7075–T6 e a dissolução de extensas áreas da matriz alumínio no interior de uma estrutura do tipo dentrítica formada pelos intermetálicos na liga AA8006–F.

Foi possível a obtenção de um filme fino de PANi bastante aderente sobre as ligas AA7075–T6 e AA8006–F, pela imersão de corpos de prova destas ligas durante a síntese química de PANi em meio de ácido sulfúrico.

A aplicação dos revestimentos a base de PANi utilizados neste trabalho (filme *casting*, depositado quimicamente e bicamada de PANi) como revestimento anticorrosivos, deslocam os valores do potencial de corrosão e de pite para valores mais positivos, evidenciando sua eficiência em proteger o metal contra a corrosão.

Os revestimentos do tipo bicamada compostos por uma camada de filme de PANi quimicamente depositada e um filme *casting* de PANi apresentaram excelente aderência sobre as ligas AA7075–T6 e AA8006–F. Estas camadas se destacam por combinarem a proteção barreira oferecida pelos filmes *casting* com a boa aderência dos filmes de PANi depositados quimicamente.

Na deposição de cerato pelo método *electroless*, a partir de um banho de deposição contendo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)$ e H_2O_2 , foi possível obter uma camada fina de cerato sobre as ligas AA7075–T6 e AA8006–F, cuja estrutura é formada por uma mistura de óxidos e hidróxidos de cério embutidas em óxido de alumínio. A aplicação de camadas de cerato *electroless* sobre as ligas A7075–T6 e AA8006–F, como revestimento anticorrosivo, atua como um inibidor da reação de redução de oxigênio.

O uso da bicamada de cerato *electroless* e PANi sobre as ligas AA7075–T6 e AA8006–F apresentam valores de E_{cor} e E_{pite} inferiores aos da amostra recoberta somente com um filme de PANi aplicado diretamente sobre o substrato metálico, entretanto, ocorre uma redução da densidade de corrente de corrosão

O uso de cerato *electroless* melhora a aderência dos filmes *casting* de PANi sobre as ligas estudadas. A deposição de uma solução *casting* de PANi sobre a superfície das ligas de alumínio modificadas com as camadas de cerato obtidas pelo método *electroless* promove uma coalescência entre a camada de cerato e o filme de PANi, aumentando assim, a ancoragem do filme polimérico sobre o substrato metálico.

As camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F são mais espessas que aquelas obtidas pelo método *electroless*, e possivelmente, devido à formação de um filme mais tensionado, ocorre a quebra do mesmo durante o processo de secagem, obtendo-se um filme todo rachado. O espessamento da camada de cerato formada é influenciado tanto pelo tempo de deposição como pela concentração de H_2O_2 . A aplicação de camadas de cerato catódico sobre as ligas A7075-T6 e AA8006-F, como revestimento anticorrosivo, promove uma melhora na resistência ao ataque por pites, ocorrendo um deslocamento do E_{pite} para valores mais positivos. Uma diminuição da densidade de corrente de corrosão é obtida para as amostras depositas utilizando 30 e 60 s, porém, com o aumento do tempo de deposição para 120 s, não ocorre uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, o qual pode ser associado à formação de uma camada contendo óxidos/hidróxidos de Ce^{4+} , que oferece menor proteção aos substratos metálicos.

Com o uso de bicamadas formadas pela combinação de camadas de cerato obtidas pelo método eletroquímico e um filme *casting* de PANi sobre a liga AA7075-T6, na qual a camada de cerato foi obtida utilizando 8 ou $25 \mu\text{L mL}^{-1}$ de H_2O_2 , tanto o E_{cor} como o E_{pite} são deslocados para valores mais positivos, além de uma redução considerável da densidade de corrente de corrosão. Já para a liga AA8006-F as propriedades anticorrosivas dessas bicamadas são inferiores ao da PANi aplicada diretamente sobre o substrato metálico. A aderência das bicamadas de cerato catódico e PANi sobre as ligas A7075-T6 e AA8006-F dependem das características da camada de cerato obtidas nas diferentes condições.

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica de microscopia óptica *in situ* foi extremamente importante para a elucidação das modificações que ocorrem na superfície com o tempo de imersão em meio aquoso contendo íons cloreto, bem como, a influência dos intermetálicos na formação de

pites sobre o substrato metálico, durante a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas. Além disso, o uso de revestimentos compostos por camadas de PAni ou bicamadas de cerato e PAni sobre as ligas AA7075-T6 e AA8006-F, melhoraram a resistência contra a corrosão dos substratos metálicos em meio contendo íons cloreto. Apesar, de um filme de PAni com diversos relevos presente na bicamada ser facilmente rompido, a combinação de camadas de cerato e PAni em um sistema bicamada pode se tornar vantajosa por associar o efeito barreira e proteção anódica oferecida pelos filmes *casting* de PAni, e a atuação da camada de cerato como um inibidor catódico.

A partir da potencialidade do uso de um revestimento bicamada formado por camadas de cerato e PAni para proteção das ligas de alumínio contra a corrosão, estudos adicionais são sugeridos, como a aplicação de um *top coating* sobre este revestimento anticorrosivo, o qual diminuiria irregularidades da superfície, dificultaria a quebra do filme de PAni e aumentaria a eficiência da bicamada na proteção contra a corrosão.

Além disso, a possibilidade do uso de camadas de cerato para melhorar a resistência contra a corrosão filiforme em sistemas bicamadas pode ser ponto de partida para estudos futuros.

6 Referências

1. DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. Ohio: ASM International, 1999. 313 p.
2. COUTINHO, T. D. A. **Metalografia de não-ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Edgard Blücher, 1980. 128 p.
3. REBOUL, M. C.; BAROUX, B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 62, n. 3, p. 215-233, 2011.
4. POURBAIX, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. New York: Plenum Press, 1973. 336 p.
5. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. 9, p. 1743-1767, 1999.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6834: Alumínio e suas ligas - Classificação**. Rio de Janeiro, 2000. 31 p.
7. JONES, K.; HOEPPNER, D. W. The interaction between pitting corrosion, grain boundaries, and constituent particles during corrosion fatigue of 7075-T6 aluminum alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 31, n. 4, p. 686-692, 2009.
8. ZHAO, Z.; FRANKEL, G. S. On the first breakdown in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v. 49, n. 7, p. 3064-3088, 2007.
9. ANDREATTA, F.; LOHRENGEL, M. M.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 3239-3247, 2003.
10. LIU, Y.; LAURINO, A.; HASHIMOTO, T.; ZHOU, X.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; SCAMANS, G. M.; BLANC, C.; RAINFORTH, W. M.; FROLISH, M. F. Corrosion behaviour of mechanically polished AA7075-T6 aluminium alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 185-188, 2010.
11. AYER, R.; KOO, J. Y.; STEEDS, J. W.; PARK, B. K. Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 16, n. 11, p. 1925-1936, 1985.

12. ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v. 45, n. 8, p. 1733-1746, 2003.
13. MOLDOVAN, P.; POPESCU, G.; MICULESCU, F. Microscopic study regarding the microstructure evolution of the 8006 alloy in the plastic deformation process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153-54, n. p. 408-415, 2004.
14. DE ROSA, L.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F.; MITTON, D. B.; ATIENZA, A.; SINAGRA, C. The effect of a conversion layer and organic coating on the electrochemical behavior of 8006 and 8079 aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 2, p. 153-160, 2002.
15. ENGLER, O.; LAPTYEVA, G.; WANG, N. Impact of homogenization on microchemistry and recrystallization of the Al-Fe-Mn alloy AA 8006. **Materials Characterization**, v. 79, p. 60-75, 2013.
16. KEUONG, Y. W.; NORDLIEN, J. H.; NISANCIOGLU, K. Characterization of electrochemically active surface layers on rolled commercial alloys AA8006 and AA5182 aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 12, p. B497-B503, 2001.
17. CHEN, Z.; ZHANG, H.; LEI, Y. Secondary solidification behaviour of AA8006 alloy prepared by suction casting. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 27, n. 9, p. 769-775, 2011.
18. GENTIL, V. **Corrosão**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007. 353 p.
19. JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan, 1991. 567 p.
20. FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3^a ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 556 p.
21. MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 11-22, 2001.
22. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317-332, 1989.

23. YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 153-154, 1995.
24. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high-molecular-weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, n. 1, p. 1-11, 1994.
25. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline - pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1-2, p. 711-714, 1991.
26. TRIVEDI, D. C., Polyanilines. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. New York: John Wiley, 1997. v. 2, p. 505-571.
27. DEBERRY, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1022-1026, 1985.
28. TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 73-84, 2002.
29. SPINKS, G. M.; DOMINIS, A. J.; WALLACE, G. G.; TALLMAN, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 85-100, 2002.
30. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 1, p. 28-33, 2003.
31. KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C.; JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1327-1332, 1997.
32. DOMINIS, A. J.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 1, p. 43-49, 2003.
33. COOK, A.; GABRIEL, A.; LAYCOCK, N. On the mechanism of corrosion protection of mild steel with polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 9, p. B529-B535, 2004.

34. SANTOS, J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3-4, p. 309-313, 1998.
35. HUERTA-VILCA, D.; DE MORAES, S. R.; MOTHEO, A. D. Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 1, p. 23-27, 2004.
36. FAHLMAN, M.; JASTY, S.; EPSTEIN, A. J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an x-ray photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1323-1326, 1997.
37. TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSEN, O.; YLASAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1333-1334, 1997.
38. GALKOWSKI, M.; MALIK, M. A.; KULESZA, P. J.; BALA, H.; MIECZNIKOWSKI, K.; WLODARCZYK, R.; ADAMCZYK, L.; CHOJAK, M. Protection of steel against corrosion in aggressive medium by surface modification with multilayer polyaniline-based composite film. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 6, p. B249-B253, 2003.
39. SAMUI, A. B.; PATANKAR, A. S.; RANGARAJAN, J.; DEB, P. C. Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 1, p. 1-7, 2003.
40. SATHIYANARAYANAN, S.; AZIM, S. S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of galvanized iron by polyaniline containing wash primer coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 152-157, 2009.
41. CONROY, K. G.; BRESLIN, C. B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 6, p. 721-732, 2003.
42. KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 1, p. 67-73, 2009.
43. MARTINS, N. C. T.; SILVA, T. M. E.; MONTEMOR, M. F.; FERNANDES, J. C. S.; FERREIRA, M. G. S. Polyaniline coatings on aluminium alloy 6061-T6: Electrosynthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 10, p. 3580-3588, 2010.

44. EPSTEIN, A. J.; SMALLFIELD, J. A. O.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: a potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1374-1376, 1999.
45. FUJITA, J.; HYLAND, M. M. Polyaniline coatings for aluminium: preliminary study of bond and anti-corrosion. **International Journal of Modern Physics B**, v. 17, n. 8-9, p. 1164-1169, 2003.
46. DE FRUTOS, A.; ARENAS, M. A.; LIU, Y.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; DE DAMBORENEA, J.; CONDE, A. Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 16, p. 3797-3807, 2008.
47. DAVO, B.; CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J. J. Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, p. 1227-1237, 2005.
48. HUANG, X. Q.; LI, N.; CAO, L. X.; ZHENG, H. Electrodeposited lanthanum film as chromate replacement for tinplate. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 466-469, 2008.
49. HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 180, n. 1-2, p. 15-25, 1992.
50. HAMLAOUI, Y.; TIFOUTI, L.; REMAZEILLES, C.; PEDRAZA, F. Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 1, p. 172-180, 2010.
51. WANG, A. Q.; GOLDEN, T. D. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films - I. Formation of crystalline thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. C616-C620, 2003.
52. LEE, Y. L.; CHU, Y. R.; CHEN, F. J.; LIN, C. S. Mechanism of the formation of stannate and cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloys. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 578-585, 2013.
53. BRUNELLI, K.; DABALÀ, M.; CALLIARI, I.; MAGRINI, M. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 47, n. 4, p. 989-1000, 2005.

54. ARAMAKI, K. Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1565-1579, 2004.
55. MORA, N.; CANO, E.; POLO, J. L.; PUENTE, J. M.; BASTIDAS, J. M. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate. **Corrosion Science**, v. 46, n. 3, p. 563-578, 2004.
56. HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. Inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations. **Metals Forum**, v. 7, n. 4, p. 211-217, 1984.
57. HUGHES, A. E.; SCHOLE, F. H.; GLENN, A. M.; LAU, D.; MUSTER, T. H.; HARDIN, S. G. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al^{3+} ions. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 19, p. 2927-2936, 2009.
58. LAU, D.; GLENN, A. M.; HUGHES, A. E.; SCHOLE, F. H.; MUSTER, T. H.; HARDIN, S. G. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, Part II: The role of localised reactions. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 19, p. 2937-2945, 2009.
59. HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. **Materials Forum**, v. 9, n. 3, p. 162-173, 1986.
60. CONDE, A.; ARENAS, M. A.; DE FRUTOS, A.; DE DAMBORENEA, J. Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7760-7768, 2008.
61. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v. 189, n. 1-2, p. 162-173, 2002.
62. FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J.; ZHOU, H. F.; GRANT, J. T. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 155, n. 2-3, p. 208-213, 2002.
63. KOBAYASHI, Y.; FUJIWARA, Y. Effect of SO_4^{2-} on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, p. 4236-4242, 2006.
64. RIVERA, B. E.; JOHNSON, B. Y.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENHOLTZ, W. G. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6. **Surface & Coatings Technology**, v. 176, n. 3, p. 349-356, 2004.

65. SCHOLLES, F. H.; SOSTE, C.; HUGHES, A. E.; HARDIN, S. G.; CURTIS, P. R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1770-1780, 2006.
66. ALDYKIEWICZ, A. J.; DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S. Studies of the formation of cerium-rich protective films using x-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 147-154, 1996.
67. LI, F.-B.; NEWMAN, R. C.; THOMPSON, G. E. In situ atomic force microscopy studies of electrodeposition mechanism of cerium oxide films: nucleation and growth out of a gel mass precursor. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 16, p. 2455-2464, 1997.
68. GOLDEN, T. D.; WANG, A. Q. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films - II. Mechanism studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. C621-C624, 2003.
69. NICKOLOVA, D.; STOYANOVA, E.; STOYCHEV, D.; AVRAMOVA, I.; STEFANOV, P. Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1876-1888, 2008.
70. KULP, E. A.; LIMMER, S. J.; BOHANNAN, E. W.; SWITZER, J. A. Electrodeposition of nanometer-thick ceria films by oxidation of cerium(III)-acetate. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 11-12, p. 749-757, 2007.
71. BRUNELLI, K.; BISAGLIA, F.; KOVAC, J.; MAGRINI, M.; DABALA, M. Effects of cathodic electrodeposition parameters of cerium oxide film on the corrosion resistance of the 2024 Al alloy. **Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion**, v. 60, n. 7, p. 514-520, 2009.
72. HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; REMAZEILLES, C.; COHENDOZ, S.; RÉBÉRE, C.; TIFOUTI, L.; CREUS, J. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 650-657, 2009.
73. BANCZEK, E. P.; MORAES, S. R.; ASSIS, S. L.; COSTA, I.; MOTHEO, A. J. Effect of surface treatments based on self-assembling molecules and cerium coatings on the AA3003 alloy corrosion resistance. **Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion**, v. 64, n. 3, p. 199-206, 2013.

74. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. **Corrosion Science**, v. 63, p. 342-350, 2012.
75. SILVA, D. P. B.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical behavior of the AA2024 aluminum alloy modified with self-assembled monolayers/polyaniline double films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 521, n. 1, p. 179-186, 2010.
76. PALOMINO, L. E. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; PÁSZTI, Z.; MELO, H. G. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7496–7505, 2007.
77. MAEGE, I.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; ADLER, H.-J. P.; BRAM, C.; JUNG, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1–4, p. 1-12, 1997.
78. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Role of a chelating agent in the formation of polyaniline films on aluminum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 3, p. 819–823, 2003.
79. DABALÀ, M.; RAMOUS, E.; MAGRINI, M. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 381-386, 2004.
80. HARVEY, T. G. Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 248-269, 2013.
81. ZIMER, A. M.; RIOS, E. C.; MENDES, P. D. D.; GONCALVES, W. N.; BRUNO, O. M.; PEREIRA, E. C.; MASCARO, L. H. Investigation of AISI 1040 steel corrosion H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with in electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3193-3201, 2011.
82. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003**: Tintas - Determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 9 p.
83. WEI, R. P.; LIAO, C. M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 1153-1160, 1998.

84. GAO, M.; FENG, C. R.; WEI, R. P. An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 1145-1151, 1998.
85. HUANG, R. S.; LIN, C. J.; ISAACS, H. S. A difference-imaging technique used to study streaking corrosion of aluminum alloys AA7075 and AA8006 in chloride solution. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 9, n. 2, p. B11-B14, 2006.
86. DAVÓ, B.; DE DAMBORENEA, J. J. Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al–Li–Cu (8090) alloy in 3.56% NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4957-4965, 2004.
87. JAKAB, M. A.; PRESUEL-MORENO, F.; SCULLY, J. R. Effect of molybdate, cerium, and cobalt ions on the oxygen reduction reaction on AA2024-T3 and selected intermetallics: experimental and modeling studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, p. B244-B252, 2006.
88. DECROLY, A.; PETITJEAN, J.-P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 194, n. 1, p. 1-9, 2005.
89. MOL, J. M. C.; HINTON, B. R. W.; VAN DER WEIJDE, D. H.; DE WIT, J. H. W.; VAN DER ZWAAG, S. A filiform corrosion and potentiodynamic polarisation study of some aluminium alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1629-1639, 2000.