OSCAR MAURICIO PRADA RAMIREZ

Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo
2019

OSCAR MAURICIO PRADA RAMIREZ

Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo

2019

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.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Ramirez, Oscar Mauricio Prada
Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce / O. M. P. Ramirez -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
130 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.2024-T3 2.anodização tartárico-sulfúrico 3.EIS 4.auto regeneração 5.cério I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela serenidade, a coragem e a sabedoria necessárias em cada momento.

Agradeço a meu orientador Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo pela confiança que depositou em mim, me dar esta oportunidade e me oferecer seu apoio e conhecimento no desenvolvimento deste trabalho.

A minha família, em especial meus pais Ilma Ramirez e Oscar Prada, por me acompanhar no meu caminho e me dar a formação, carinho e exemplo que me levaram a ser a pessoa que sou, também a minha irmã Valeria Prada e meus irmãos Juan Sebastian Gomez e Samuel Prada por todo seu amor.

A meu tio Alberto Prada por sempre acreditar em mim e me dar todo seu apoio e amizade.

A Karolyne Gonzalez por aceitar o desafio de aprender e enfrentar tantas coisas juntos, compartilhar comigo grande felicidade, me oferecer seu carinho, confiança, companhia, cuidado e apoio.

A minhas amigas Ana Maria Mosquera, Valentina Clavijo, Sofia Majjul e Andrea Valiente, por me escutar e apoiar em cada tropeço, me ensinar do que trata a amizade, e por compartilhar comigo tantos momentos de felicidade.

A meus amigos Jhoan Guzman, David Urbina, Mario Gavidia, Migyael Torres e Camilo Rojas por seus conselhos, companhia e compreensão.

À equipe de trabalho do Laboratório de Processos Eletroquímicos pela grata companhia e apoio mútuo desde o momento que cheguei, especialmente a Doutora Fernanda Queiroz por toda sua ajuda no desenvolvimento do presente trabalho.

Aos técnicos do PMT Poli-USP, em especial Antônio Lívio da Silva Nunes pelo grande auxílio e gentileza durante a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo n° 400895/2014-5 pelo financiamento do projeto de pesquisa, e pela concessão da bolsa de estudo de mestrado n° 168625/2017-2.

RESUMO

Neste estudo foi avaliada a resistência à corrosão da liga 2024-T3 clad, anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA) e pós-tratada em banhos contendo íons de cério ($Ce(NO_3)_3$) sem e com H_2O_2. O pós-tratamento visa aumentar a resistência à corrosão e conferir propriedades de auto regeneração à camada anodizada, sem, no entanto, causar o fechamento dos poros, mantendo assim as propriedades de adesão. Foram avaliados os efeitos da temperatura, do tempo de imersão e da porcentagem de H_2O_2 no banho de pós-tratamento sobre a microestrutura e resistência à corrosão. As observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que não houve fechamento dos poros e que ocorre precipitação preferencial de oxihidróxidos de Ce nas proximidades dos defeitos da camada. A avaliação da resistência à corrosão em solução de NaCl 0,1 e 0,5 mol/L por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostrou que a etapa de pós-tratamento em solução contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ e 10% vol. de H_2O_2 melhora o desempenho da camada, com o melhor resultado tendo sido obtido para a temperatura intermediária (50°C) de pós-tratamento. Os resultados dos ensaios de EIS mostraram também efeito negativo de altas temperaturas no pós-tratamento nas propriedades protetoras da camada anodizada. Esses resultados foram confirmados por fotos digitais e observação SEM das amostras após a conclusão dos experimentos de EIS. Já a caracterização composicional por meio de GDOES mostrou a incorporação de espécies de Ce dentro dos poros da camada anodizada após pós-tratamentos em solução contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ e 10% vol. H_2O_2 a 50°C para tempos de imersão de 2 e 5 minutos, resultados confirmados com a técnica RBS, que mostrou ainda a presença de Ce na superfície da camada e no interior dos poros mesmo após 15 dias de imersão em NaCl 0,1M. Medições de XPS mostraram que o Ce está presente na superfície das amostras nos estados de oxidação 3+ e 4+, e uma maior relação Ce^{3+}/Ce^{4+} para as amostras pós-tratadas por 2 minutos. O ajuste dos diagramas de EIS com circuitos equivalentes mostrou que a selagem parcial dos poros tem papel importante na resistência à corrosão, e evidenciaram que os pós-tratamentos mais eficientes não afetam as propriedades protetoras da camada barreira.

Palavras-chave: 2024-T3, anodização tartárico-sulfúrico, EIS, auto regeneração, cério.

ABSTRACT

This study evaluated the corrosion resistance of a 2024-T3 clad alloy anodized in tartaric-sulfuric acid solution (TSA) and post-treated in baths containing cerium ions, without or with H_2O_2. The post-treatment aims to increase the corrosion resistance and afford self-healing properties to the anodized layer, without, however, closing its porous structure, thus maintaining its adhesion properties. The effects of the temperature, immersion time and concentration of H_2O_2 in the post-treatment bath in the microstructure and in the corrosion resistance of the samples were evaluated. SEM observations showed that pores are not blocked and that preferential precipitation of Ce occurs in the vicinity of defective sites of the anodized layer. The evaluation of the corrosion resistance in 0.1 and 0.5 mol/L NaCl solution by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the post-treatment in solutions containing 50 mM of $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ and 10% vol. of H_2O_2 improves the corrosion resistance of the anodized samples, with the best result being obtained for the intermediary temperature (50°C) of the post-treatment bath. The results of the EIS tests also showed a negative effect of higher temperatures on the protective properties of the anodized layer. Digital photos and SEM observation of the samples after the completion of the EIS experiments confirmed these results. The compositional characterization by GDOES showed the incorporation of Ce species within the pores of the anodized layer after post-treatments in solution containing 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H2O$ and 10% vol. H_2O_2 at 50°C for 2 and 5 minutes, confirmed by the RBS technique, which also showed the presence of Ce both at the surface and within the pores of the layer, even after 15 days of immersion in 0.1M NaCl. XPS measurements showed the presence of Ce^{3+} and Ce^{4+} species at the post-treated samples surface and showed higher Ce^{3+} / Ce^{4+} ratio for the sample post-treated for 2 minutes. Fitting of the EIS diagrams with equivalent circuits showed that partial pore sealing plays an important role in corrosion resistance and evidenced that the most efficient post-treatments do not affect the protective properties of the barrier layer.

Keywords: 2024-T3, tartaric sulfuric anodizing, EIS, self-healing, cerium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVO 3
2.1 Geral 3
2.2 Específicos 3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Alumínio 4
3.2 Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio 5
3.2.1 Anodização 7
3.2.2 Íons de Ce para a proteção contra a corrosão do alumínio e de suas ligas 11
3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para caracterização de camadas de alumínio anodizado 17
3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para caracterização de pós-tratamentos de Ce 22
3.5 Técnicas de caracterização 25
3.5.1 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS) 25
3.5.2 Espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) . 27
3.5.3 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS) 29
4. MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 Materiais 31
4.2 Métodos 32
4.2.1 Etapas de Anodização 32
4.2.2 Pós-tratamentos 33
4.2.3 Caracterização microestrutural 34
4.2.4 Avaliação da resistência à corrosão 35
4.3 Caracterização composicional da camada anodizada pós-tratada 36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
5.1 Caracterização microestrutural da liga clad 38
5.2 Acompanhamento fotográfico das soluções de pós-tratamento contendo íons de Ce 39
5.3 Caracterização morfológica da liga clad anodizada sem e com pós-tratamentos 40
5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 48

5.4.1 Comparação das respostas de impedância das amostras anodizadas e com os diferentes tipos de pós tratamentos 48
5.4.2 Evolução do módulo da impedância em baixas frequências em função do tempo de imersão para os diferentes pós-tratamentos 55
5.4.3 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 anodizadas em TSA com e sem pós-tratamento ... 59
5.5 Análise fotográfica comparativa das superfícies das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA como preparadas e após o término dos ensaios de EIS . 67
5.6 Análise por MEV-EDS das superfícies das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA e pós-tratadas após o término dos ensaios de EIS 73
5.7 Caracterização composicional da camada anodizada pós-tratada 76
5.7.1 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) 76
5.7.2 Espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) .. 84
5.7.3 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS) 88
6. CONCLUSÕES 94
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 97
8. PRODUÇÃO CIENTIFICA E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS 98
8.1 Artigos aceitos para publicação 98
8.2 Artigos desenvolvidos em colaboração 98
8.3 Trabalhos apresentados em congressos 98
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99
APENDICE A 111

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema do sistema completo de proteção contra a corrosão para o alumínio. De cima para baixo: *topcoat*, *primer*, pré-tratamento e substrato. 6

Figura 3.2 - Seção transversal mostrando a camada barreira, a parede da camada porosa e o diâmetro do poro (espessura da camada porosa: 76±1μm, espessura da camada barreira: 150 ± 10 nm). 8

Figura 3.3 - Mecanismo de selagem: (a) e (b) preenchimento dos poros com solução de selagem, bloqueio dos poros e formação da camada de pseudobohemita acicular e camada intermediária; (c) e (d) dissolução das paredes e alargamento dos poros; (e) e (f) saturação do gel de hidróxido, precipitação com contração do volume e bloqueio do poro ao longo de todo o seu comprimento por difusão de água através da cavidade e repetição dos estágios (c) - (f); (g) e (h) aglomeração, redução de energia superficial e grande aumento de Rp. 18

Figura 3.4 - Diagramas de Bode, obtidos em solução de Na_2SO_4 1M, para a liga 2024-T3 anodizada em TSA e selada em: a) água fervendo, b) cromato de sódio, c) nitrato de cério. 24

Figura 3.5 - Espectro XPS para camada de conversão de Ce sobre a liga AA 2024-T3, a) como preparada, b) depois de 180 s de erosão com Ar^+. 27

Figura 3.6 – Perfis GDOES da liga AA 2024-T3 Clad anodizada em TSA, a) como preparada, b) selada em água fervente (selagem hidrotérmica). 28

Figura 3.7 - Espectro RBS para: a) liga AA2024 T3 anodizada em TSA, b) liga AA2024 T3 anodizada em TSA com Mo. 30

Figura 4.1 - Montagem experimental utilizada para o processo de anodização da liga AA2024 – T3 clad. 33

Figura 4.2 - Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024 – T3 clad com os diferentes pós-tratamentos, (a) visão geral dos equipamentos e (b) imagem da célula eletroquímica. 36

Figura 5.1. Imagem MEV da seção transversal da liga 2024 clad como recebida e composição da camada clad e liga base. 38

Figura 5.2. Imagem MEV da superfície da camada Clad e composição das partículas intermetálicas. 39

Figura 5.3 - Soluções de pós-tratamento: (a) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, 25 °C, (b) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 25 °C, (c) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 50 °C antes do pós-tratamento e (d) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 50 °C depois do pós-tratamento. 40

Figura 5.4 – Morfologia da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA. Amostra UNS obtida por MEV: (a) superfície, (b) seção transversal; e AFM: (c) superfície 2D, (d) superfície 3D. 41

Figura 5.5 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS, e após os pós-tratamentos em água a 50°C durante 20 min: (b) sem (HW 50C 20M) e (c) com (Ce 50C 20M) a adição de 50 mM de $Ce(NO_3)_3$. 43

Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS e após os pós-tratamentos em banhos a 50°C contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e 10% vol. de H_2O_2 durante diferentes tempos: (b) 5 min (Ce10P 50C 5M), e (c) 2 min (Ce10P 50C 2M). 43

Figura 5.7 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA após os pós-tratamentos durante 2 min em banhos contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e 10% vol. de H_2O_2 a diferentes temperaturas: (a) 25°C (Ce10P 25C 2M), (b) 50°C (Ce10P 50C 2M), e (c) 75°C (Ce10P 75C 2M). 43

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS e após os pós-tratamentos durante 2 min em banhos contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e diferentes concentrações de H_2O_2: (b) 10% vol. (Ce10P 50C 2M), e (c) 5% vol. (Ce5P 50C 2M). 44

Figura 5.9 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA sem pós-tratamento (UNS) e análise EDS para a região destacada. 45

Figura 5.10 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento HW 50C 20M e análise EDS para a região destacada. . 46

Figura 5.11 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce 50C 20M e análise EDS para a região destacada. .. 46

Figura 5.12 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M e análise EDS para a região destacada. 46

Figura 5.13 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce10P 25C 2M e análise EDS para a região destacada. 47

Figura 5.14 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M e análise EDS para a região destacada. 47

Figura 5.15 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M e análise EDS para a região destacada. 47

Figura 5.16 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce5P 50C 2M e análise EDS para a região destacada. 48

Figura 5.17 - Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS), em solução de NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 50

Figura 5.18 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento HW 50C 20M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 50

Figura 5.19 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce 50C 20M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 51

Figura 5.20 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 50C 5M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 51

Figura 5.21 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 25C 2M,

em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 52

Figura 5.22 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 50C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 52

Figura 5.23 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 75C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 53

Figura 5.24 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce5P 50C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). 53

Figura 5.25 - Diagramas de Nyquist para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com os diferentes pós-tratamento, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas ((a) 72h, (b) 168h, (c) 336h, (d) 672h), 0,5M 5-10 semanas ((e), (f) 1344h; (g), (h) 1680h). 54

Figura 5.26 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da adição de Ce no banho de pós-tratamento.....55

Figura 5.27 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito do tempo de pós-tratamento em solução contendo íons de Ce e peróxido.....56

Figura 5.28 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da temperatura em banho de pós-tratamento contendo íons de Ce e peróxido.....58

Figura 5.29 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da porcentagem de H_2O_2 no banho de pós-tratamento.....58

Figura 5.30 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) em função do tempo de ensaio para todas as amostras estudadas. 59

Figura 5.31 - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar o comportamento EIS de camadas de anodização parcialmente seladas (a) períodos iniciais de ensaio e (b) após precipitação de grandes quantidades de produtos no interior dos poros. 60

Figura 5.32 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos resultados de EIS das amostras imersas na solução de NaCl: 0,1M 0-5 semanas (período de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (período de 1008 até 1680). Na segunda coluna estão discriminados os tempos de imersão para os quais os circuitos foram utilizados e os respectivos pós-tratamentos. 61

Figura 5.33 - Variação (a) da resistência da camada barreira (Rb) e (b) da capacitância da camada barreira (CPEb) para as amostras com os diferentes pós-tratamentos em função do tempo de imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). Valores obtidos a partir do ajuste dos resultados EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32. 65

Figura 5.34 - Variação (a) da resistência (Rp) e (b) da capacitância dos poros (CPEp) em função do tempo de imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680) para as amostras com os diferentes pós-tratamentos. Valores obtidos a partir do ajuste dos resultados EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32. 66

Figura 5.35 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS) como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 68

Figura 5.36 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento HW 50C 20M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 68

Figura 5.37 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce 50C 20M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 69

Figura 5.38 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 69

Figura 5.39 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 25C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 71

Figura 5.40 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 71

Figura 5.41 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 72

Figura 5.42 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce5P 50C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). 72

Figura 5.43 - Micrografia por MEV com análises por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e sem pós-tratamento (UNS) após 1680h de imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas)..... 74

Figura 5.44 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M após 1680h de imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).. 75

Figura 5.45 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M após 1680h imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas)..... 75

Figura 5.46 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M após 1680h imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas)..... 76

Figura 5.47 - Espectro de alta resolução, com deconvolução, do Ce3d para a amostra Ce10P 50C 2M. 77

Figura 5.48 - Mapa mostrando a distribuição do Ce3d, Al2p e O1s pela área analisada na amostra Ce10P 50C 5M. 78

Figura 5.49 - Mapas de XPS mostrando as frações atômicas de: a) Al2p; b) O1s e c) Ce3d na região analisada da amostra Ce10P 50C 5M..... 79

Figura 5.50 - Mapa mostrando a distribuição do Ce3d, Al2p e O1s pela área analisada na amostra Ce10P 50C 2M. 80

Figura 5.51 - Mapas de XPS mostrando as frações atômicas de: a) Al2p; b) O1s e c) Ce3d na região analisada da amostra Ce10P 50C 2M. 80

Figura 5.52 - Diagrama de E-pH do sistema Ce-H_2O-H_2O_2 mostrando o efeito de concentração de espécies de cério solúveis. 81

Figura 5.53 - Potencial de circuito aberto (OCP) da liga AA 2024-T3 anodizada em TSA durante imersão em solução contendo 50 mM de nitrato de cério a 50°C com adição de diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio. 84

Figura 5.54 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra UNS. 86

Figura 5.55 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra Ce10P 50C 5M. a) perfil completo, b) zoom mostrando o perfil de Ce. 86

Figura 5.56 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra Ce10P 50C 2M. a) perfil completo, b) zoom mostrando o perfil de Ce. 87

Figura 5.57 - Perfis em profundidade para o Ce obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA. Amostras Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M. 88

Figura 5.58 - Espectros RBS experimental e com ajuste elementar para as amostras a) UNS, b) Ce10P 50C 5M e c) Ce10P 50C 2M. 90

Figura 5.59 - Espectros RBS para o Ce para as amostras UNS, Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M, a) antes e b) depois de 15 dias de imersão em NaCl 0,1M. 91

Figura 5.60 - Perfis de concentração em profundidade de Ce obtidos por RBS da liga AA2024 anodizada em TSA e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M. Resultados sem e com imersão durante 15 dias em solução de NaCl 0,1 M. ... 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição nominal da liga 2024. 31

Tabela 4.2 - Composição nominal da camada Clad. 31

Tabela 4.3 - Parâmetros das diferentes condições de pós-tratamento. 34

Tabela 5.1 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra UNS em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). 63

Tabela 5.2 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 50C 5M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). 63

Tabela 5.3 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 50C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). 64

Tabela 5.4 - Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS de alta resolução para o Ce3d: atribuições dos picos (UHART et al., 2016), energias de ligação e razão Ce^{3+}/Ce^{4+}. 77

Tabela A.1 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra HW 50C 20M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680) 111

Tabela A.2 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce 50C 20M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680) 111

Tabela A.3 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 25C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680) 112

Tabela A.4 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 75C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).....112

Tabela A.5 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce5P 50C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).....113

1. INTRODUÇÃO

A liga de alumínio 2024-T3 (AA2024-T3) é bastante utilizada na indústria aeronáutica por sua baixa densidade e boa resistência mecânica. Porém, como consequência da adição de diversos elementos de liga e dos tratamentos termomecânicos aplicados para melhorar as propriedades mecânicas, esta adquire uma microestrutura complexa. Assim, sem a devida proteção, a liga AA2024-T3 é muito suscetível à corrosão localizada, principalmente por pites e intergranular (TROMPETTE et al., 2010).

Na indústria uma das metodologias utilizadas para aumentar a resistência à corrosão de ligas de alumínio consiste na colaminação de uma fina camada de alumínio comercialmente puro (ligas da série 1xxx) com o substrato a ser protegido, procedimento denominado de cladeamento. A camada clad atua como proteção barreira contra a corrosão em meios agressivos, pois é intrinsecamente mais resistente (CAMPESTRINI et al. (2004), PETROYIANNIS (2005)), e também como proteção ativa sacrificial, pois é menos nobre que a liga usada como material base (proteção catódica) (ASM, 1993).

Para a construção de aviões, as ligas de Al também são frequentemente protegidas por meio de anodização. Este procedimento tem sido realizado por mais de meia década em banhos contendo íons cromato, seguido pelo tratamento Alodine, e pela aplicação de um *primer* e de um *topcoat*. Todas estas etapas possuem compostos à base de cromato para auxílio na proteção contra a corrosão. Neste procedimento, a camada anodizada não pode ser selada, pois é essencial para a aderência do *primer* (VAN DEN BRAND et al. (2004), NURSHAHIDAH et al. (2014)). A utilização de sistemas à base de cromatos para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos é justificada pelo baixo custo e pelo fato deste íon conferir propriedades de auto regeneração ou *self-healing* ao sistema de proteção (KENDIG et al. (2001), ZHAO et al. (2006)).

Embora consolidada e eficiente como metodologia de proteção contra a corrosão, a utilização de tratamentos à base de cromatos é extremamente agressiva à saúde humana e ao meio ambiente, e seu uso já está sendo banido de diversos ramos industriais, muito embora, devido aos elevados requisitos de segurança, esta aplicação ainda seja admitida na indústria aeroespacial (OSHA (2009), REACH

(2019)). Assim, esforços consideráveis têm sido empregados pelo mundo científico para banir o uso de cromatos nos mais variados processos industriais, sendo este aspecto particularmente relevante na área de tratamento de superfície para controle e proteção contra a corrosão, como justificado pelos inúmeros trabalhos publicados na literatura. Como resultado deste esforço, alguns procedimentos de anodização empregando eletrólitos alternativos já estão sendo utilizados na aviação comercial, como a anodização em ácido bórico e sulfúrico patenteada pela Boeing (BOEING, 2004) em ácido tartárico e sulfúrico (*tartaric sulfuric acid*-TSA) utilizada pela Airbus (GUADAGNIN, 2017) e em ácido fosfórico e sulfúrico que, de acordo com Abrahami et al. (ABRAHAMI et al., 2017) será empregada pela Fokker em futuro próximo. No presente trabalho a anodização do substrato foi realizada em TSA. Este eletrólito, além de ser considerado ambientalmente amigável, segundo alguns autores, resulta em camadas de anodização com resistência à corrosão comparável àquelas produzidas nos eletrólitos de ácido crômico (GARCÍA-RUBIO et al., 2009).

Por um longo período sais de terras raras têm sido utilizados como inibidores contra a corrosão de ligas de alumínio, particularmente os sais de Ce (WILSON e HINTON (1988), DABALÀ et al. (2001), PALOMINO et al. (2003), CAMPESTRINI et al. (2004), HUGHES et al. (2009), LAU et al. (2009)). De acordo com diversos trabalhos publicados na literatura, íons de Ce têm mostrado a possibilidade de conferir propriedades de auto regeneração (*self-healing*) para diferentes sistemas de proteção contra a corrosão (ERSHOV et al. (2013), YOGANANDAN et al. (2015)). Esta é uma propriedade bastante desejável, pois permite que o sistema recupere suas propriedades após sofrer algum tipo de dano.

Este projeto estudou a resistência à corrosão da liga 2024-T3 clad, anodizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA), a qual tem sido considerada como uma alternativa para a anodização em banhos contendo íons cromato. Com a finalidade de conferir possíveis propriedades de *self-healing* a estas camadas, sem alterar significativamente sua morfologia, resistência à corrosão e propriedades de adesão, os substratos anodizados foram pós-tratados em banhos contendo íons de cério, em diferentes tempos e temperaturas de pós-tratamento, sem e com adição de peróxido de hidrogênio.

2. OBJETIVO

2.1 Geral

Estudar a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 Clad anodizada em banho de TSA e depois pós-tratada em solução contendo íons de terras rara (nitrato de Cério) na ausência e presença de aditivos (H_2O_2).

2.2 Específicos

1 – Produzir a camada anodizada e caracterizar a morfologia superficial, verificando que os pós-tratamentos empregados não modifiquem a morfologia da camada porosa.

2 – Estudar a influência de parâmetros físico-químicos como temperatura, concentração de íons de Ce e concentração de H_2O_2 no banho de pós-tratamento sobre as propriedades da camada.

3 – Estudar por EIS a evolução do comportamento eletroquímico das amostras anodizadas com e sem pós-tratamento imersas em solução de NaCl e determinar a condição mais adequada para a produção da camada, tendo como parâmetro a resistência à corrosão.

4 – Ajustar os diagramas de impedância com circuito equivalente compatível com um modelo físico para a interface, e avaliar a evolução dos diferentes parâmetros representativos das propriedades do metal anodizado com o tempo de imersão em eletrólito contendo íons cloreto.

5 – Caracterizar a morfologia superficial da camada anodizada após pós-tratamento na solução contendo íons de Ce e após os ensaios de corrosão.

6 – Caracterizar a distribuição dos íons de Ce na camada anodizada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alumínio

Devido à sua baixa densidade comparada a outros metais comerciais, por exemplo, Cu e Fe, e abundância na crosta terrestre, existe grande interesse no uso de ligas de Al na indústria de transporte. Entretanto, as propriedades mecânicas exibidas por este metal são insuficientes para seu uso em componentes estruturais, deste modo, industrialmente, ligas de alumínio são empregadas.

Outra vantagem do Al puro é a sua resistência à corrosão intrínseca, apesar do baixo potencial de equilíbrio, devido à presença de uma camada fina de óxido que se forma naturalmente em uma faixa de pH próxima à neutralidade ($4 < pH < 8,5$) (POURBAIX, 1974). Esta camada, cuja espessura varia entre 2 e 10 nm dependendo das condições de exposição (seca ou úmida), apresenta resistência à corrosão adequada para várias aplicações comerciais, porém apresenta baixa estabilidade fora da faixa de pH previamente mencionada. Sendo também suscetível ao ataque localizado, mesmo em meios neutros, na presença de íons agressivos, particularmente íons cloreto, que desestabilizam localmente a camada de óxido (TROMPETTE et al., 2010). De um modo geral, a adição de elementos de liga, embora necessária para melhorar as propriedades mecânicas, afeta negativamente a resistência à corrosão do alumínio.

As reações que geralmente ocorrem durante a corrosão do alumínio são as seguintes (TWITE et al., 1998):

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+ \qquad \text{(Eq. 2)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \text{ (meio alcalino ou neutro)} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (meio ácido ou desareado)} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

As reações catódicas (Eq. 3 e Eq. 4) são potencializadas pelo efeito de acoplamentos galvânicos gerados na presença de heterogeneidades na microestrutura da liga. Nas vizinhanças destas áreas a camada passiva é mais frágil e são geradas zonas eletroquimicamente ativas, diminuindo assim a resistência da camada passiva e aumentando a possibilidade de ocorrer corrosão localizada.

As ligas de alumínio de elevada resistência mecânica utilizadas na indústria aeroespacial são particularmente sensíveis à incidência de corrosão localizada. Elas possuem microestrutura complexa devido aos tratamentos termomecânicos a que são submetidas, apresentando em sua microestrutura partículas intermetálicas, dispersóides e partículas de endurecimento, que diferem entre si pela composição, tamanho e função que desempenham nas propriedades das ligas (BIRBILIS et al., 2005). A presença destas partículas gera diferenças locais na composição da liga e provoca efeitos de acoplamento galvânico, dando origem à corrosão localizada, cujos tipos mais comuns são a corrosão intergranular associada à precipitação e formação de zonas de depleção nos contornos de grão (ZHANG et al., 2003), e a corrosão por pites, quebra localizada da camada passiva, devido à presença de partículas intermetálicas que possuem atividade eletroquímica diferente daquela apresentada pela matriz (BOAG et al. (2011), HUGHES et al. (2011)). A corrosão por pites nas ligas de alumínio de elevada resistência mecânica é um aspecto de grande importância pois pode comprometer a integridade estrutural pela formação de trincas de fadiga que são nucleadas facilmente nos pites e podem se propagar quando são aplicadas cargas dinâmicas estáticas ou cíclicas (XU et al., 2015).

As séries mais comuns de ligas de alumínio empregadas na indústria aeroespacial são a 2XXX e a 7XXX. Na primeira os principais elementos de liga presentes são o Cu, o Mg e o Mn, enquanto na segunda adiciona-se principalmente Zn, Cu e Mg. Os dois tipos de liga são tratáveis termicamente, e desenvolvem sua resistência mecânica por mecanismos de endurecimento por precipitação ativados ou não por temperatura (TOTTEN e MACKENZIE, 2003). Nas aeronaves, geralmente, ligas da série 2XXX são empregadas em elementos estruturais cuja principal propriedade é a tolerância ao dano (resistência á fadiga), enquanto as 7XXX são utilizadas quando se necessita de elevada resistência mecânica (STARKE et al., 1996).

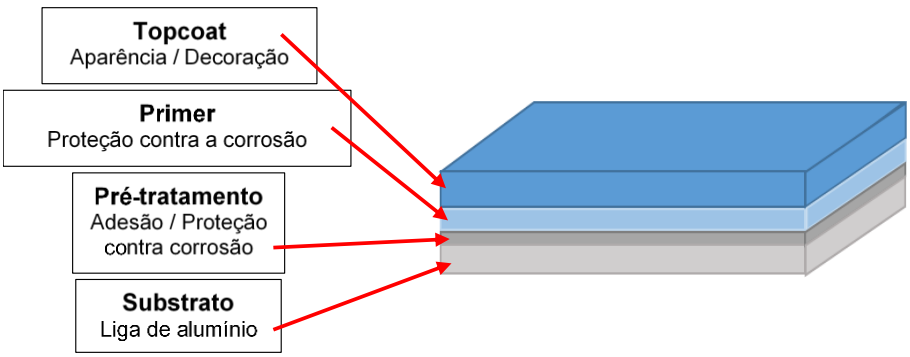
3.2 Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio

Estudos realizados com a liga AA2024-T3 mostram que partículas intermetálicas (IMs), particularmente a fase S (Al-Cu-Mg), são as responsáveis pela iniciação dos processos de corrosão localizada (BIRBILIS et al. (2005), HUGHES et al. (2011), QUEIROZ et al. (2008)). Para prevenir estes processos, que podem afetar

o desempenho mecânico das estruturas, a prática mais comum consiste em isolar o material eletroquimicamente ativo do meio agressivo. Uma das técnicas utilizadas é a colaminação (cladeamento) de uma fina camada de alumínio comercialmente puro (ligas da série 1xxx). Esta atua como camada barreira mais resistente à corrosão (CAMPESTRINI et al. (2004), PETROYIANNIS (2005)), já que apresenta microestrutura menos complexa (menor quantidade de partículas intermetálicas), e também como proteção ativa sacrificial, pois o material de recobrimento é anódico em relação ao material de base (ASM, 1993) (proteção catódica).

Os elevados requisitos de segurança exigidos pela indústria aeroespacial requerem que um sistema de proteção contra a corrosão robusto seja empregado para isolar as ligas de alumínio do meio ao qual serão expostas. Em um sistema de proteção contra a corrosão na indústria aeroespacial, necessariamente, aplica-se um *primer* e um *topcoat*, que, entre outras funções, agem como barreira física contra a penetração de espécies agressivas até a superfície do metal. Um esquema do sistema de recobrimento para a proteção contra corrosão utilizado na indústria aeroespacial é apresentado na Figura 3.1. Um dos pontos fundamentais para o bom desempenho de sistemas de proteção contendo revestimentos é a aderência destes ao substrato. Esta ocorre tanto por meios químicos (interações eletrostáticas e/ou ligações químicas entre átomos e moléculas) (VAN DEN BRAND et al. (2004), NURSHAHIDAH et al. (2014)). como físicos (encravamento mecânico com rugosidades superficiais produzidas na etapa de pré-tratamento) (RIDER et al., 1999).

Figura 3.1 - Esquema do sistema completo de proteção contra a corrosão para o alumínio. De cima para baixo: *topcoat*, *primer*, pré-tratamento e substrato.



Fonte: Modificado (TWITE et al., 1998).

Atualmente, o padrão da indústria aeroespacial emprega compostos contendo Cr(VI) em todas as etapas do tratamento superficial das ligas de alumínio, que vai desde o pré-tratamento até a aplicação de revestimentos protetores (ABRAHAMI, 2016). Isto se justifica pelo baixo custo e pela proteção ativa contra a corrosão que estes compostos oferecem ao substrato metálico, a qual propicia a regeneração da camada de óxido nas regiões defeituosas através da reação de íons de cromo hexavalente lixiviados do sistema de proteção com espécies do meio, fenômeno genericamente denominado de auto regeneração ou *self-healing* (KENDING et al. (2001), ZHAO et al. (2006)). Entretanto, compostos de cromo hexavalente são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, já tendo seu uso restrito ou vetado em diversos ramos industriais (OSHA (2009), REACH (2019)). Entretanto, devido aos mencionados requisitos de segurança, o prazo para banimento destes produtos na indústria aeroespacial ainda não está determinado.

3.2.1 Anodização

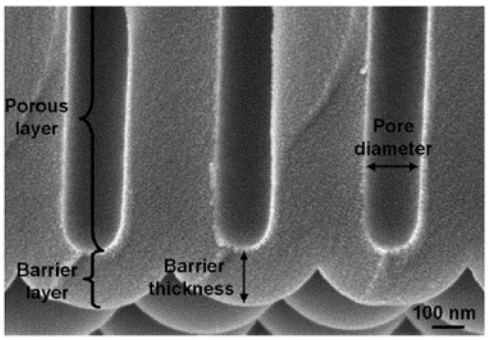
Uma das metodologias mais utilizadas para aumentar a resistência à corrosão do alumínio e de suas ligas é através do processo de anodização. Resumidamente, o procedimento consiste no espessamento da camada de óxido formada sobre o alumínio que funciona como anodo de uma célula eletrolítica imersa em um banho com composição adequada. Quando a anodização é realizada em eletrólito ácido, o procedimento leva à produção de uma camada de óxido porosa com estrutura duplex, constituída de uma camada porosa externa com espessura que pode atingir algumas dezenas de micrômetros e uma camada barreira em contato com o substrato com poucas dezenas de nanômetros. Uma revisão adequada sobre anodização em ligas de alumínio pode ser encontrada nos trabalhos de GUADAGNIN (2017), de THOMPSON (1997) e de LEE e PARK (2014).

Idealmente, a camada é formada por um conjunto compacto de células colunares hexagonais que crescem perpendicularmente à superfície do substrato (LEE e PARK (2014), THOMPSON et al. (1999)). Cada célula é composta por um poro central circundado por uma espessa parede e separada do substrato por uma fina camada de óxido em sua base (LEE e PARK (2014), THOMPSON et al. (1999)). Enquanto a camada barreira proporciona um aumento considerável da resistência à corrosão, a estrutura aberta da camada porosa funciona como uma excelente base

para a adesão de camadas orgânicas (MANSFELD et al., 1988). A Figura 3.2 apresenta a micrografia de um poro indicando os seus parâmetros mais importantes (LE COZ et al., 2010).

Camadas anodizadas podem ser produzidas sob condições potenciostáticas ou galvanostáticas. Como indicado em diferentes trabalhos de referência (LE COZ et al. (2010), GUADAGNIN (2017)), a composição do eletrólito, o tempo de anodização, a temperatura do banho, assim como o potencial ou corrente aplicada, controlam suas principais propriedades tais como espessuras das camadas barreira e porosa, diâmetro e morfologia dos poros e a distância entre os poros (GUADAGNIN, 2017).

Figura 3.2 - Seção transversal mostrando a camada barreira, a parede da camada porosa e o diâmetro do poro (espessura da camada porosa: 76±1μm, espessura da camada barreira: 150 ± 10 nm).



Fonte: LE COZ et al. (2010).

Camadas anódicas porosas podem ser produzidas a partir de eletrólitos de ácidos orgânicos ou inorgânicos ou a partir de misturas de ácidos. Os ácidos inorgânicos empregados mais frequentemente são o crômico, sulfúrico, fosfórico ou bórico e os orgânicos o oxálico e o tartárico. Misturas de ácido bórico com sulfúrico (DOMINGUES et al., 2003), sulfúrico com fosfórico (ABRAHAMI, 2016) e sulfúrico com tartárico (GUADAGNIN, 2017) também são empregadas para produzir camadas anodizadas porosas.

Sob o ponto de vista comercial, a anodização em ácido sulfúrico é a mais empregada para usos gerais (ABAL, 2005). Porém, está documentado na literatura que a anodização neste eletrólito provoca uma redução importante na resistência à fadiga das peças (CAI et al. (2007), RATEICK et al. (2005)), podendo atingir 40% em

peças com sessões mais espessas (RATEICK et al., 2005). Como a resistência à fadiga é uma propriedade fundamental em peças utilizadas para a construção de aeronaves, pois estas são submetidas a constantes esforços cíclicos, a anodização sulfúrica não é empregada em aeronaves.

Embora procedimentos empregando eletrólitos alternativos já sejam utilizados na aviação comercial, como a anodização em ácido bórico e sulfúrico patenteada pela Boeing (BOEING, 2004), em ácido tartárico e sulfúrico utilizada pela Airbus (GUADAGNIN, 2017) e em ácido fosfórico e sulfúrico que, de acordo com ABRAHAMI et al. (2017), será empregada pela Fokker em futuro próximo, a anodização em ácido crômico é o padrão da indústria aeroespacial. Este procedimento já é utilizado por mais de seis décadas, principalmente em componentes estruturais (ABRAHAMI et al., 2017). A preferência pela anodização crômica se justifica pelas propriedades de auto regeneração fornecidas pelos compostos de Cr(VI), o que confere uma excelente resistência à corrosão, ao fato de que o procedimento tem um impacto relativamente baixo sobre a resistência à fadiga das peças e pela camada produzida oferecer uma excelente base para aplicação de pinturas (GARCÍA-RUBIO et al. (2010), PF. PRODUCTS FINISHING, (2017)). Entretanto, como já enfatizado anteriormente, íons Cr(VI) são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Assim, esforços consideráveis têm sido empregados pelo mundo científico para banir o uso destes íons nos mais variados processos industriais, sendo este aspecto particularmente relevante na área de tratamento de superfície para controle e proteção contra a corrosão, como justificado pelos inúmeros trabalhos publicados na literatura.

No presente trabalho a anodização do substrato foi realizada utilizando um banho de ácido tartárico e sulfúrico, TSA. Este eletrólito, além de ser considerado ambientalmente amigável, segundo alguns autores, resulta em camadas de anodização com resistência à corrosão comparável àquelas produzidas nos eletrólitos de ácido crômico (GARCIA-RUBIO et al. (2009), WANG et al. (2019)). De acordo com estudos publicados (IGLESIAS-RUBIANES et al. (2007), CURIONI et al. (2009)), a adição de ácido tartárico no banho de ácido sulfúrico, embora não afete significativamente o mecanismo de crescimento da camada porosa, reduz a densidade de corrente de anodização. Presumivelmente, isto deve levar à formação de camadas porosas menos espessas, o que deve afetar positivamente a resistência à fadiga da liga anodizada em comparação com o material anodizado em ácido

sulfúrico. Além do mais, diversos autores têm sugerido que a retenção de derivados do ácido tartárico no interior dos poros pode contribuir para o aumento da resistência à corrosão da camada anodizada, seja estabilizando o pH e evitando a alcalinização ou acidificação local associadas aos processos de corrosão (CURIONI et al., 2009), ou então através da formação de quelatos com espécies iônicas de elementos mais nobres que o alumínio presentes na composição da liga, e que são dissolvidos no interior dos poros por ação do processo corrosivo (ARENAS et al., 2010).

No que concerne a resistência à fadiga, propriedade extremamente importante nos componentes estruturais das aeronaves, ZHAO et al. (2015) reportam uma diminuição da resistência à fadiga na liga de alumínio 2024-T3 anodizada em TSA quando comparada à matriz, embora comparações com outros tipos de anodização não sejam apresentadas. Esta comparação foi realizada por LEE et al. (2012) para a liga 7050-T7451, onde foi mostrado que a resistência à fadiga do material anodizado em TSA era superior àquela exibida pela liga anodizada em ácido crômico (CAA) ou anodização sulfúrica, com os três tipos de anodização mostrando resistência à corrosão similares.

Como já destacado anteriormente, as ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial têm uma microestrutura complexa, resultante da adição de diversos elementos de liga e dos tratamentos termomecânicos necessários para que o material atinja os níveis de resistência mecânica desejados. A formação e crescimento das camadas de anodização são afetadas pela presença de segundas fases nas ligas de alumínio, que podem gerar modificações na morfologia das camadas, lacunas ou a formação de gás oxigênio que levam à deterioração das propriedades protetoras do material (THOMPSON et al., 1999). A anodização destes substratos resulta em camadas de óxido que diferem enormemente da estrutura regular prevista para o alumínio puro (LEE et al. (2014), THOMPSON et al. (1999)), o que é consequência tanto da presença de elementos de liga em solução sólida, como, por exemplo, o cobre (HABAZAKI et al. (1995), PAEZ et al. (2000)), como da presença de intermetálicos que oxidam a taxas diferentes da matriz (GUMINSKI et al. (1968), COTE et al. (1969), COTE et al. (1970), MA et al. (2011)). Isto resulta em filmes anódicos com maior porosidade (PAEZ et al., 2000), com estrutura em camadas (IGLESIAS-RUBIANES et al. (2007), CURIONI et al. (2008)), e cuja morfologia é diferente sobre os intermetálicos quando comparada com a matriz (SAENZ DE MIERA et al., 2010). Devido a esta

microestrutura mais defeituosa da camada de óxido, a resistência à corrosão das ligas de alumínio de elevada resistência mecânica anodizadas é inferior àquela exibida pelo Al puro e comercialmente puro (utilizado no presente estudo).

3.2.2 Íons de Ce para a proteção contra a corrosão do alumínio e de suas ligas

Independentemente do tipo de eletrólito utilizado, normalmente, as peças anodizadas são armazenadas antes de sua utilização e aplicação do *topcoat* (ABRAHAMI, 2016). Para proteger o material contra a corrosão durante este período, uma camada de *primer* é aplicada, a qual também tem por finalidade servir de elo de ligação entre o substrato anodizado e o revestimento orgânico aplicado como acabamento final. Em virtude dos defeitos na camada anodizada decorrentes da microestrutura complexa, esta etapa se torna ainda mais importante quando o substrato é uma liga de alumínio de elevada resistência mecânica (2XXX ou 7XXX). O padrão da indústria aeroespacial emprega cromato de estrôncio ($SrCrO_4$) como inibidor de corrosão na composição desses *primers*, melhorando o seu desempenho (PACHECO (2007), ABRAHAMI (2016)). Apesar deste procedimento apresentar reconhecida eficiência na indústria aeroespacial, mais uma vez recai-se em procedimentos que apresentam riscos para a saúde humana e para o meio ambiente. Deste modo, há necessidade de investigar o desempenho de metodologias ambientalmente amigáveis visando substituir a tecnologia atual.

Dentro deste contexto o objetivo deste trabalho é investigar o efeito de pós-tratamentos isentos de cromato como metodologia para aumentar a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em TSA. O foco do trabalho será no emprego de substâncias que já tenham demonstrado potencialidade para inibir a corrosão do alumínio em meios agressivos e que, ao serem utilizadas, possam ficar retidas na estrutura da camada anodizada (assim como os cromatos) servindo de base para aplicação subsequente de sistemas de proteção, conferindo possíveis propriedades de auto regeneração ao sistema protetor, gerando o que se denomina de um revestimento inteligente.

A aplicação de sais de cério para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio começou a ser investigada em meados da década de 80 em trabalhos

publicados por HINTON e colaboradores (HINTON et al. (1984), ARNOTT et al. (1985)). Nestes estudos os autores mostraram que a adição de algumas centenas de ppm de sais de cério a uma solução de NaCl provocava a formação de uma camada de conversão composta de óxidos e hidróxidos de Ce(III) e Ce(IV), reduzindo de modo significativo a velocidade de corrosão (ARNOTT et al., 1985). De acordo com o proposto nestes trabalhos iniciais, e comprovado em diversos estudos realizados posteriormente, o aumento local do pH que acontece nas proximidades dos sítios catódicos promove a precipitação de um filme de óxido hidratado sobre estas regiões, polarizando de modo significativo as reações catódicas. Portanto, para que o filme seja formado é necessário que a superfície apresente atividade eletroquímica.

Entretanto, nestes trabalhos iniciais a formação e espessamento da camada de óxido a partir da solução aquosa ocorria lentamente, podendo levar vários dias (ARNOTT et al. (1985), HINTON (1992)). Porém, em 1988, WILSON e HINTON mostraram que a adição de H_2O_2 a uma solução aquosa contendo sais de cério provocava a precipitação de uma camada de conversão relativamente espessa sobre a superfície da liga, reduzindo o tempo de tratamento para apenas alguns minutos (WILSON e HINTON, 1988). Com esta nova perspectiva, a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio por camadas de conversão de Ce começou a ser investigada (WILSON e HINTON (1988), DABALÀ et al. (2001), PALOMINO et al. (2003), CAMPESTRINI et al. (2004), HUGHES et al. (2009), LAU et al. (2009)).

SHOLES et al. (2006), estudaram o papel do peróxido de hidrogênio na formação de camadas de conversão de Ce em ligas de alumínio, utilizando a titulação de soluções contendo sais de cério e peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações e caracterizando os produtos das titulações e a superfície das camadas de conversão usando espectroscopia Raman e difração de raios X. Os autores propuseram um mecanismo envolvendo a formação de complexos de Ce(III), tal como $Ce(H_2O_2)^{3+}$, como primeiro passo, seguido da desprotonação, oxidação e precipitação de compostos de Ce(IV), tal como o $Ce(IV)(O_2)(OH)_2$ (composto de cor laranja). Neste processo o peróxido de hidrogênio cumpre as seguintes funções: (i) agente complexante, (ii) oxidante, (iii) inibidor de cristalização e (iv) fonte de íons OH^- (SHOLES et al. (2006), LIN et al. (2012)). Além disso, a decomposição do H_2O_2 em sítios catódicos pode gerar variações locais na concentração de $Ce(H_2O_2)^{3+}$, causando heterogeneidade nas camadas.

A reação geral pode-se escrever como (SHOLES et al., 2006):

$Ce^{3+}(aq) + (3/2)H_2O_2(aq) + 3OH\text{-}(aq) \rightarrow Ce(O_2)(OH)_2(s) + 2H_2O$ (Eq. 5)

Depois de um período de tempo a coloração laranja se torna amarela opaca, característica do CeO_2, devido, possivelmente, à decomposição das espécies de hidróxido peróxido Ce(IV) via:

$$Ce(O_2)(OH)_2(s) \rightarrow CeO_2(s) + (1/2)O_2(g) + H2O \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Propriedades de auto regeneração têm sido atribuídas a filmes de óxido de Ce depositados sobre ligas de alumínio. Neste contexto, Palomino et al., utilizando a técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET), relataram esta possibilidade para um sistema de proteção para a liga de alumínio 2024-T3 constituído por uma camada de conversão de Ce sobre a qual foi aplicada uma camada de silano (PALOMINO et al., 2009). Em outro estudo, ERSHOV et al. (2013) indicaram propriedades de auto regeneração para uma camada de CeO_2 depositada por pulverização por magnetron (*magnetron sputtering*) sobre uma liga de alumínio 2024 cladeada. O fenômeno foi explicado por uma interação entre a camada de CeO_2 com íons de alumínio originados pela oxidação do substrato, os quais difundiriam através da camada de óxido originando uma camada mista de óxido de alumínio e cério que bloquearia os defeitos da camada. YOGANANDAN et al. (2015) também atribuíram propriedades de auto regeneração a camadas de conversão de Zr-Ce aplicadas sobre a liga de alumínio 2024-T3. Os resultados dos ensaios de EIS mostraram aumento da resistência do revestimento com o tempo de ensaio, o que foi atribuído pelos autores à formação de um óxido passivo estável sobre os sítios catódicos pela migração dos íons Ce^{3+} liberados pelo revestimento (tal comportamento não foi verificado para o revestimento sem Ce que apresentou decréscimo da resistência com o tempo de ensaio). O comportamento de auto regeneração da camada de conversão contendo Ce foi confirmado pela montagem de uma célula com exposição simultânea da liga sem e com revestimento. Os resultados mostraram um aumento contínuo da resistência de transferência de carga com o tempo de ensaio, indicando melhoria das propriedades anticorrosivas. A caracterização por EDS e XPS da superfície da liga sem revestimento após os ensaios mostrou a presença de Ce, demonstrando a migração de íons de Ce a partir do revestimento e sua deposição na forma de compostos de Ce

sobre a liga de Al não tratada, aumentando a resistência à corrosão (YOGANANDAN et al., 2015).

Camadas de conversão de Ce também têm sido depositadas sobre a superfície de ligas de alumínio anodizadas, usando banhos contendo $Ce(NO_3)_3$. Estas camadas consistem de óxido de Al, óxido de Ce e hidróxido de Ce. Os estados de oxidação do Ce são uma mistura de Ce^{3+} e Ce^{4+}. (XINGWEN e GUOQIANG, 2004).

XINGWEN e GUOQIANG (2004) analisaram a composição deste tipo de camada usando a técnica de XPS. Notaram que a quantidade de Ce decresce com a profundidade na camada, o que indica que a velocidade de deposição de Ce na camada de conversão aumenta com o tempo de imersão. A camada externa do recobrimento é composta principalmente por Ce^{4+}, o que indica que parte do Ce^{3+} da solução oxidou-se para Ce^{4+} durante a deposição do recobrimento e a exposição do mesmo ao ar (XINGWEN e GUOQIANG, 2004).

Outras evidências da capacidade de auto regeneração de sistemas contendo íons de Ce são resultantes das investigações realizadas com revestimentos protetores modificados com a adição de tais íons, com uma grande quantidade de trabalhos publicada em revistas científicas de elevado fator de impacto. Nestas aplicações específicas é importante que o aditivo não deteriore as propriedades barreira do revestimento e que não sejam facilmente lixiviados pelo eletrólito, permanecendo em disponibilidade para serem liberados e agir quando do início do processo corrosivo (SNIHIROVA et al., 2012). Nesta revisão de literatura serão mencionados e comentados apenas alguns resultados publicados mais recentemente, e que serão apresentados em ordem cronológica. CARNEIRO et al. (2012), doparam um revestimento de quitosana com íons Ce^{3+} ($Ce(NO_3)_3$) para a proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024-T3 e verificaram aumento da impedância com o tempo de imersão em meio agressivo. Este comportamento não foi verificado nos ensaios com revestimentos não dopados e foi atribuído à precipitação de compostos de Ce sobre as regiões catódicas expostas pela deterioração do revestimento, o que podia ser confirmado visualmente pelo aparecimento de uma leve coloração amarelada.

Estudo desenvolvido por SNIHIROVA et al. (2012) com revestimento epóxi modificado com microesferas dopadas com diferentes inibidores mostrou que a

dopagem com $Ce(NO_3)_3$ apresentou melhor comportamento de impedância em função do tempo de imersão em meio agressivo com relação aos demais inibidores testados, e também em relação ao revestimento de referência (não dopado). A capacidade de auto regeneração foi demonstrada através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS) realizada em amostra com defeito artificial que mostrou queda da admitância (aumento da impedância) em função do tempo de ensaio, comportamento contrário ao observado para a amostra protegida com o revestimento de referência, cuja admitância aumentou com o tempo de imersão. A capacidade de regeneração foi explicada pela liberação de íons de Ce das microcápsulas com formação de óxido protetor nas regiões defeituosas (SNIHIROVA et al., 2012). Na mesma direção JEGDIC et al. (2016) aplicaram revestimento epóxi dopado com íons de Ce ($Ce(NO_3)_3$) sobre a liga de Al 6060 por método cataforético. Os autores verificaram que a dopagem com 5 mM ou 10 mM de íons de Ce, apesar de aumentar a porosidade do revestimento, melhorou a proteção anticorrosiva apresentando maiores valores de impedância que o revestimento não dopado. Além do mais, foi verificado aumento da resistência de transferência de cargas com o tempo de imersão no meio agressivo, o que foi atribuído a um efeito de auto regeneração, confirmado através de ensaios de impedância realizados em amostras com defeito artificial. Os resultados gerais dos ensaios de impedância e dos testes de aderência indicaram que a adição de 5 mM de íons de Ce apresentava os efeitos mais benéficos (JEGDIC et al., 2016). É interessante destacar que no estudo desenvolvido por SNIHIROVA et al. (2012), a adição direta do inibidor ao revestimento epóxi deteriorou as propriedades anticorrosivas do revestimento, fato não observado no trabalho de JEGDIC et al. (2016). Porém, neste primeiro estudo (SNIHIROVA et al., 2012) o revestimento foi aplicado por dip-coating enquanto no segundo utilizou-se uma pintura cataforética (JEGDIC et al., 2016). Além do mais, SNIHIROVA et al. (2012) empregou uma liga 2024-T3 como substrato enquanto no estudo desenvolvido por JEGDIC et al. (2016), o substrato foi uma liga 6060, estes aspectos podem explicar as diferenças encontradas nos artigos, já que os dois estudos foram bem criteriosos em sua metodologia.

No trabalho de HU et al. (2017), no qual um revestimento epóxi dopado com tartarato de cério foi aplicado por spray na superfície da liga de alumínio 2024-T3, os autores confirmaram a liberação de íons de Ce para a solução aquosa através da

imersão de filmes livres (*free standing films*) dopados com tartarato de cério em eletrólitos com diferentes pHs e análise da solução por plasma induzido (ICP-AES). Os ensaios de impedância mostraram maiores valores para os revestimentos dopados com Ce em comparação com a referência (sem dopagem) mostrando que a incorporação do dopante não introduz defeitos prejudiciais à proteção contra a corrosão do filme. Finalmente, os autores avaliaram a capacidade de auto regeneração através de ensaios de SVET, onde foi verificada uma diminuição progressiva das densidades de corrente sobre os defeitos intencionalmente produzidos sobre as amostras, a qual foi atribuída à precipitação de óxidos de Ce confirmado por análise de superfície.

GORDOVSKAYA et al. (2014) desenvolveram camadas de conversão de cério sobre camadas de anodização produzidas em ácido sulfúrico (*sulfuric acid* - SA) e ácido tartárico-sulfúrico (TSA), para a liga de alumínio AA 7076 T6 e alumínio puro. Análises das camadas de conversão por XPS mostraram que estas contêm principalmente Ce(III) e óxidos e hidróxidos de Ce(IV). Os autores demonstraram que as morfologias das camadas de conversão de cério dependem significativamente da composição do eletrólito utilizado para a anodização. Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi verificada a formação de camadas mais homogêneas sobre as amostras dos dois tipos de liga quando anodizadas em TSA. Além do mais, imagens da seção transversal por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o cério penetra dentro dos poros da camada de anodização, e que as camadas de conversão apresentam maior espessura quando as amostras de alumínio puro foram anodizadas em TSA em comparação as amostras anodizadas em SA. Os resultados mostraram que as amostras anodizadas em TSA apresentaram uma maior resistência à corrosão que as amostras anodizadas em SA quando são recobertas com camadas de conversão de cério. Um aspecto a destacar é que neste trabalho foi produzida uma camada de conversão de Ce relativamente espessa bloqueando a abertura dos poros (*pores mouth*), o que não é um aspecto desejado no presente trabalho.

Cita-se também o estudo realizado por CARANGELO et al. (2016), no qual foram produzidas camadas anodizadas porosas sobre amostras de liga de alumínio AA2024-T3 em banho TSA que foram, em seguida, seladas em soluções de cromo e de cério. A selagem produziu o fechamento dos poros da camada anódica ao hidratar

a alumina. A análise por EIS mostrou que a amostra selada com cério apresentou uma resistência à corrosão similar à da selagem com cromo, e a análise por MEV mostrou que uma quantidade significativa de produtos de precipitação de cério é formada, mas que não afeta a morfologia da camada. Isso mostrou que o cério pode ser uma alternativa viável como uma etapa de pós-tratamento ao processo de anodização (CARANGELO et al., 2016).

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para caracterização de camadas de alumínio anodizado

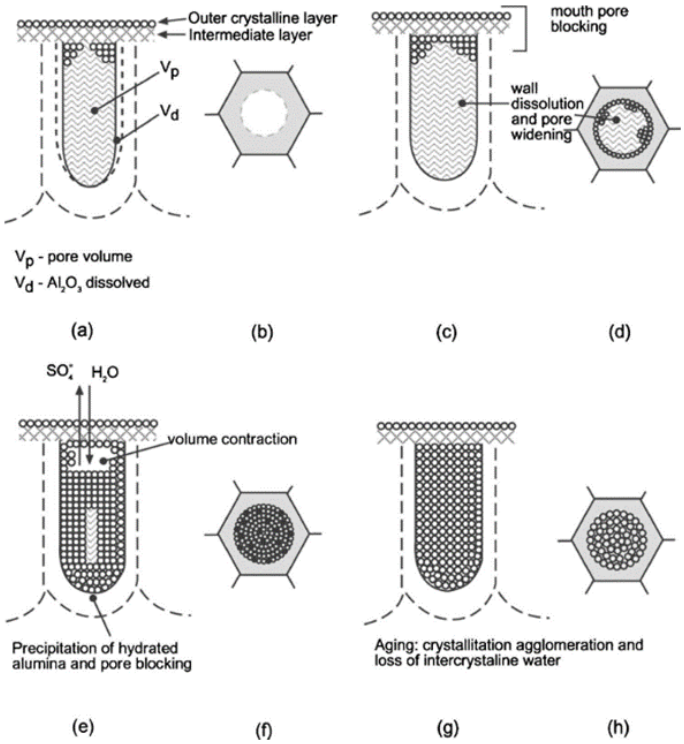
A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido amplamente utilizada no estudo de camadas de anodização. Por realizar perturbação em uma ampla faixa de frequência, esta técnica permite separar as respostas dos diferentes componentes das camadas de anodização, como a resistência e capacitância da camada barreira e porosa, assim como analisar as mudanças que sofrem estes parâmetros com respeito às condições de selagem e durante a vida em serviço das peças anodizadas (HOAR e WOOD, 1962).

Como mencionado anteriormente, a anodização gera uma estrutura em dupla camada, com uma camada barreira protetora interior e uma camada porosa superficial. A morfologia porosa da superfície é uma característica muito desejável pois permite a adesão de recobrimentos orgânicos aplicados posteriormente (MANSFELD et al., 1988), porém também representa uma limitação do material permitindo a entrada de contaminantes que podem diminuir a durabilidade da peça anodizada, principalmente em meios de alta agressividade. Normalmente, na indústria são aplicados processos de selagem para preencher as cavidades dos poros e prevenir a deterioração ou corrosão do material (LOPEZ et al., 2006), gerando assim mudanças tanto na morfologia como no comportamento eletroquímico das camadas. Este processo tem sido realizado na indústria em água deionizada fervendo, mas devido ao alto consumo energético do processo tem-se estudado métodos alternativos.

LOPEZ et al. (2006), realizaram um estudo detalhado sobre os efeitos da selagem no comportamento de impedância de amostras de alumínio (99,5% Al) anodizadas em ácido sulfúrico e seladas em água fervendo (*hydrothermal sealing*-

HTS) e com selagem a frio (*cold sealing*-CS). Ilustraram que o mecanismo de selagem em água fervente das camadas de anodização porosas é composto das seguintes etapas: (i) preenchimento dos poros com a solução de selagem, bloqueio dos poros e formação de uma camada superficial de cristais aciculares de pseudobohemita e uma camada intermediária compacta; (ii) dissolução das paredes dos poros com consequente alargamento; (iii) saturação da solução no interior dos poros com hidratos de alumina e precipitação de alumina hidratada, obstruindo progressivamente todo o comprimento dos poros; (iv) aglomeração e crescimento de cristais de alumina hidratada durante o envelhecimento (Figura 3.3).

Figura 3.3 - Mecanismo de selagem: (a) e (b) preenchimento dos poros com solução de selagem, bloqueio dos poros e formação da camada de pseudobohemita acicular e camada intermediária; (c) e (d) dissolução das paredes e alargamento dos poros; (e) e (f) saturação do gel de hidróxido, precipitação com contração do volume e bloqueio do poro ao longo de todo o seu comprimento por difusão de água através da cavidade e repetição dos estágios (c) - (f); (g) e (h) aglomeração, redução de energia superficial e grande aumento de Rp.



Fonte: LÓPEZ et al. (2006).

Os autores mostraram que a evolução da resistência da camada porosa (Rp), que aparece no patamar quase horizontal na faixa frequências intermediárias no diagrama de módulo de impedância, está diretamente relacionada com as mudanças que ocorrem no interior dos poros durante o processo de selagem. Observaram que a etapa (i) é a única totalmente completa durante a selagem HTS, e que as demais etapas ocorrem progressivamente durante o envelhecimento das camadas expostas na atmosfera. Durante a etapa (ii) as amostras apresentaram queda no valor de Rp, atribuída ao aumento do diâmetro do poro, e durante as últimas etapas apresentaram aumento de Rp devido à maior dificuldade de passagem da corrente através da alumina hidratada que preenche o poro. Os resultados de MEV e EDS indicaram um mecanismo com sucessivas etapas de dissolução, saturação e precipitação para a selagem a frio (CS) similar à observada no processo de selagem em água fervendo (HTS), diferenciando-se deste pela ausência da camada superficial de cristais aciculares de pseudobohemita e pela camada intermediária. Também relataram a oclusão de espécies presentes no interior dos poros, como SO_4^{2-}, durante a etapa (iii) de saturação da solução com hidratos de alumina e precipitação de alumina hidratada (LOPEZ et al., 2006).

GONZÁLEZ et al. (1999) estudaram por EIS o envelhecimento natural de amostras de alumínio comercialmente puro anodizadas em ácido sulfúrico com e sem selagem em água deionizada fervendo. Observaram que as mudanças nos diagramas de impedância para as amostras seladas em água fervendo, em comparação com as amostras sem selagem, ocorrem nas faixas de média e alta frequência, regiões relacionadas com a camada porosa, com aumentos nos módulos de impedância entre 2 e 3 ordens de magnitude e a aparição de um segundo patamar no diagrama de ângulo de fase. Estas mudanças correspondem à formação de uma camada superficial de cristais aciculares de pseudobohemita que dificulta a passagem da corrente pela camada porosa. Além disso, observaram um comportamento de auto selagem nas amostras não seladas e de resselagem nas amostras inicialmente seladas em água fervendo quando estas foram expostas à atmosfera por longos períodos, caracterizado pela separação de constantes de tempo no diagrama de ângulo de fases, pelo aparecimento de um patamar no diagrama de módulo de impedâncias na faixa de média frequência e pelo aumento do módulo de impedância em média e alta frequência.

CURIONI et al. (2009) utilizaram EIS para estudar a influência do ácido tartárico na taxa de dissolução de camadas de anodização geradas em ácido sulfúrico (SA). Para isto amostras de Al puro (99,99% wt) foram anodizadas galvanostaticamente em SA de modo a produzir uma camada não porosa, e posteriormente submetidas a ensaios de impedância (65 kHz a 10 Hz) em soluções de SA com e sem a adição de ácido tartárico. Os autores observaram que as amostras apresentaram comportamentos iniciais similares, independente da solução onde foram imersas, exibindo uma única constante de tempo no diagrama de ângulo de fase. Porém, com o aumento do tempo de imersão, o módulo de impedância e o ângulo de fase caíram de modo mais significativo na solução apenas com SA. A partir dos valores de capacitância determinados pelo ajuste dos diagramas de EIS com circuito equivalente foi estimada a espessura da camada de óxido para diferentes tempos de ensaio. Os resultados mostraram uma diminuição significativa da taxa de dissolução da camada na presença de ácido tartárico, o que foi comprovado com imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Na presença apenas de SA, a partir 40 minutos de ensaio, a espessura do óxido ficou constante em 2,2 nm, o que, de acordo com os autores, corresponde à condição em que a taxa de crescimento da camada torna-se igual à sua taxa de dissolução. Como os resultados de caracterização microestrutural mostraram que a adição de ácido tartárico no banho de anodização não modificava as propriedades elétricas da camada anodizada nem a morfologia do filme anódico poroso, os autores concluíram que o efeito benéfico do ácido tartárico na resistência à corrosão da camada anodizada se deve à sua presença residual no interior dos poros após anodização. Isto provocaria a estabilização do pH impedindo a alcalinização ou acidificação que ocorrem durante os processos de corrosão.

CAPELOSSI et al. (2014) caracterizaram por EIS o comportamento eletroquímico em NaCl 0,5M da liga AA 2024-T3 clad anodizada em TSA. Inicialmente os autores observaram um aumento do módulo de impedância com o tempo de ensaio, e o ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes indicou a ocorrência de duas constantes de tempo: uma, em altas frequências, associada à precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros, e a outra, em baixas frequências, atribuída à camada barreira. Este comportamento foi associado à dissolução da alumina anidra da parede dos poros e sua precipitação no interior destes na forma de alumina hidratada gerando um processo de auto selagem, que

aumenta gradativamente a dificuldade de passagem de espécies agressivas até à base dos poros, aumentando a impedância. A partir de 356h de ensaio uma nova constante de tempo, associada à capacitância da camada porosa e à precipitação de produtos de corrosão na abertura dos poros, foi adicionada ao circuito equivalente. Os autores justificaram a necessidade de tal procedimento pelo aumento com o tempo de ensaio da resistência ao fluxo de corrente no interior dos poros devido ao processo de selagem, o que pode ser confirmado pelo aumento progressivo dos valores da resistência associada aos produtos de corrosão no interior dos poros e também à camada barreira. Embora não comentado pelos autores, é possível verificar nos resultados dos ajustes uma queda nos valores dos elementos resistivos a partir de 840 h de imersão, o que pode indicar o início da degradação da camada pelo eletrólito altamente agressivo.

No trabalho de BOISIER et al. (2008) as camadas anodizadas formadas sobre a liga AA2024-T3 em banho de ácido sulfúrico diluído (DSA) e em ácido tartárico sulfúrico (TSA) foram caracterizadas por MEV com canhão de efeito de campo e por EIS. Os autores reportam que a espessura da camada anodizada formada em TSA foi menor, porém apresenta poros mais bem definidos e organizados. Além do mais, observou-se que o volume dos poros era menor para a anodização em TSA, o que foi atribuído à diminuição da dissolução da camada na base dos poros durante a formação destes. Os diagramas de EIS obtidos em solução de Na_2SO_4 0,5 M para as duas camadas foram similares, exceto na região de baixas frequências, e ajustados com circuito equivalente composto por duas constantes de tempo, atribuídas, respectivamente, à resposta da camada porosa em paralelo com a resistência dos poros e à camada barreira. O ajuste mostrou que a camada barreira formada em DSA era ligeiramente menos espessa (21 nm contra 25 nm), porém apresentava maior valor de resistência (25 $M\Omega.cm^2$ contra 6 $M\Omega.cm^2$). A hipótese que os autores levantam para explicar o desacordo entre a espessura da camada barreira e sua resistência é de um possível efeito do ácido tartárico sobre a constante dielétrica da camada, que, no entanto, não foi investigado. Apesar de não ser de interesse para o presente trabalho, a camada anodizada formada em TSA apresentou melhor resistência à corrosão após selagem hidrotérmica, o que foi atribuído pelos autores ao menor volume dos poros formados em TSA (BOISIER et al. 2019).

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para caracterização de pós-tratamentos de Ce

Alguns autores têm utilizado a EIS para estudar o comportamento eletroquímico de ligas de alumínio submetidas a pós-tratamentos usando compostos de Ce. Estudos com ligas anodizadas em TSA, solução utilizada no presente estudo, e pós-tratadas com soluções contendo íons de Ce também têm sido realizados.

DABALÀ et al. (2001) estudaram o efeito de pós-tratamentos de conversão em soluções: contendo nitrato de cério a 100°C por períodos de 45 min e 2h, e em uma solução de cloreto de cério com adição de 10% vol. de H_2O_2 a temperatura ambiente por 10 min, aplicados nas ligas de alumínio AA6061 e AA2618. As curvas de impedância, obtidas em solução de NaCl 3,0%, mostraram a presença de duas constantes de tempo, uma atribuída à camada de conversão e a outra à resistência à polarização associada à porosidade da camada de conversão. O ajuste dos diagramas de impedância com circuito equivalente mostrou diferenças significativas entre as amostras tratadas e aquelas que não foram tratadas, as quais foram associadas tanto às microestruturas das ligas como às mudanças superficiais geradas pelo tratamento com Ce. A resistência à corrosão foi superior para a liga AA6061 sem tratamento, em comparação à liga AA2618, atribuída à menor quantidade de partículas intermetálicas ou sítios catódicos, principais responsáveis pela corrosão das ligas de alumínio. Os valores dos diferentes elementos do circuito equivalente foram similares para as amostras das duas ligas pós-tratadas, a exceção da resistência a corrosão. Assim, muito embora a liga AA6061 tenha apresentado melhor desempenho no que diz respeito a este parâmetro, o maior aumento relativo da resistência à corrosão foi obtido para as amostras da liga AA2618 com camada de conversão de Ce devido à precipitação preferencial dos compostos deste elemento nas vizinhanças dos intermetálicos (zonas catódicas), presentes em maior quantidade nesta liga. Os tratamentos em soluções contendo nitrato de cério a 100°C geraram a formação de camadas de conversão com morfologia superficial mais homogênea em comparação com os realizados em soluções contendo cloreto de cério e H_2O_2 a temperatura ambiente, os quais geraram camadas de conversão com um grande número de trincas. Os dois tipos de pós-tratamentos foram eficientes na proteção contra a corrosão, sendo melhor o desempenho das camadas geradas em nitrato de

cério a 100°C sem adição de H_2O_2, porém o seu uso industrial pode estar limitado pelo longo período de tempo e altas temperaturas necessárias para sua aplicação.

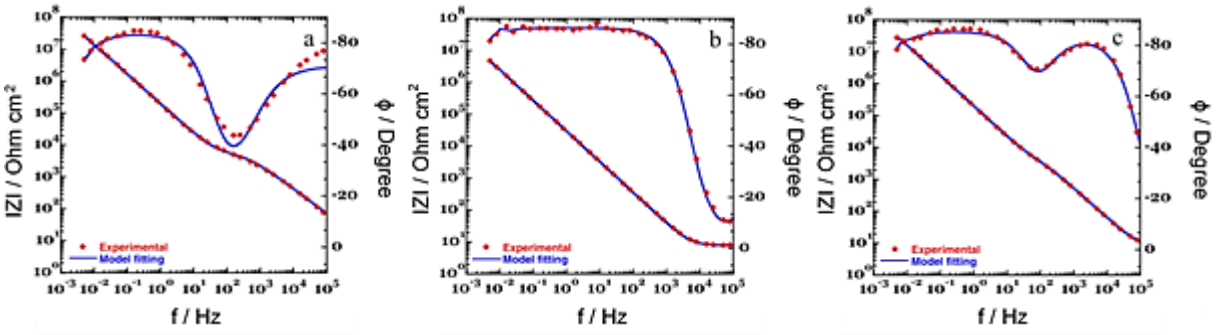
Fazendo uso de EIS, DECROLY e PETITJEAN (2005) compararam o comportamento à corrosão da liga AA6082 recoberta com camadas de conversão de Ce obtidas na ausência e presença do catalisador $CuCl_2$ depois de pré-tratamentos ácidos ou alcalinos e amostras com camadas de conversão de cromo tradicionais imersas em NaCl 0,1M. Observaram que tanto as amostras com camada de conversão de cromo como aquelas com as camadas de cério apresentaram os maiores valores de módulo de impedância em baixas frequências (10^{-2} Hz) para os tempos inicias de estudo, sendo estes maiores nas amostras tratadas com cromo devido à formação de camadas protetoras de alumina durante os tratamentos de conversão. Para períodos prolongados de exposição ao meio agressivo, os valores do módulo de impedância sofreram um decréscimo, possivelmente pela dissolução dos íons de cromo ou pela quebra das camadas de óxido de cério, levando ao estabelecimento de corrosão localizada.

LIN et al. (2012) utilizaram EIS e curvas de polarização para estudar o efeito da temperatura de uma das etapas de pré-tratamento (lavagem após ataque alcalino) no comportamento eletroquímico da liga AA308 com camadas de conversão de cério geradas por imersão numa solução contendo $CeCl_3$ por diferentes períodos de tempo (2, 5 e 8 min). Observaram por MEV que quando as amostras eram lavadas a 25°C as camadas de conversão geradas apresentaram uma grande quantidade de trincas que afetavam a resistência à corrosão do material. Verificaram também maiores valores de densidade de corrente de corrosão e menores valores de impedância do recobrimento (Rp) para estas amostras em comparação com as amostras lavadas a 100°C, que apresentaram camadas de conversão com morfologia mais homogênea e com menor quantidade de trincas. O aumento do tempo de imersão na solução de conversão levou ao aumento da espessura da camada de conversão independentemente da temperatura de lavagem, sendo maior o aumento para a amostra lavada a 25°C. Porém, a amostra lavada a 25°C apresentou uma diminuição na sua resistência à corrosão, maiores valores de densidade de corrente de corrosão e menores valores de Rp com o aumento do tempo de tratamento, o que os autores relacionaram ao aumento do tamanho das trincas na camada de conversão. Por outro lado, o aumento do tempo de imersão na solução de conversão para a amostra lavada

a 100°C provocou uma melhoria nas suas propriedades eletroquímicas, menores valores de corrente de corrosão e maiores valores de Rp, comportamento ligado a uma morfologia cada vez mais homogênea observada por MEV.

CARANGELO et al. (2016), compararam por meio de EIS e MEV amostras da liga de alumínio AA2024-T3 anodizada em TSA e selada em três condições diferentes: água fervendo, cromato de sódio e nitrato de cério. Os resultados revelaram que durante a selagem de cromato de sódio o esqueleto de óxido poroso é fortemente atacado pela solução, e um aumento significativo do comportamento capacitivo é observado (Figura 3.4). Isto está associado a um substancial afinamento camada barreira do óxido poroso, que não é observado durante as selagens com água fervendo e com nitrato de cério. Contrariamente, a selagem com nitrato de cério não ataca o esqueleto poroso, mas induz a precipitação de compostos contendo cério acima e dentro dos poros do óxido anódico, o que se traduz no aparecimento de um segundo patamar na faixa de alta frequência no diagrama de Bode de ângulo de fase obtidos após os processos de selagem (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Diagramas de Bode, obtidos em solução de Na_2SO_4 1M, para a liga 2024-T3 anodizada em TSA e selada em: a) água fervendo, b) cromato de sódio, c) nitrato de cério.



Fonte: Modificado (CARANGELO et al., 2016).

PRADA RAMIREZ et al. (2019) estudaram as modificações da morfologia da camada anodizada e seu efeito nas propriedades eletroquímicas da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA e pós-tratada em soluções contendo nitrato de cério com e sem adição de H_2O_2. Por meio de MEV observaram que pós-tratamentos realizados por imersão do material por curtos períodos de tempo (2 e 5 min) na solução contendo

nitrato de cério e H_2O_2 não afetavam significativamente a morfologia da camada porosa de anodização, mantendo os poros abertos. Assim, os diagramas de Bode obtidos por EIS para as primeiras horas de imersão em NaCl 0,1M apresentaram apenas uma constante de tempo, relacionada com a impedância da camada barreira, comportamento também apresentado pelo material somente anodizado em TSA. Também foi verificado um aumento na capacidade protetora das camadas pós-tratadas por períodos curtos em solução de nitrato de cério contendo H_2O_2, evidenciado pelo aumento da impedância em baixas frequências. Um efeito contrário foi observado para amostras imersas por períodos de 20 min na mesma solução de pós-tratamento devido possivelmente ao ataque da camada de anodização pela solução de pós-tratamento, o que foi confirmado nas imagens por MEV destas amostras. Para maiores tempos de imersão em NaCl 0,1M foi possível evidenciar a aparição de uma segunda constante de tempo nos diagramas de Bode das amostras sem pós-tratamento e para aquelas pós-tratadas por 2 e 5 min devido à auto selagem dos poros da camada de anodização, o que foi atribuído à formação de hidróxidos de alumínio em sua superfície e no interior dos poros.

3.5 Técnicas de caracterização

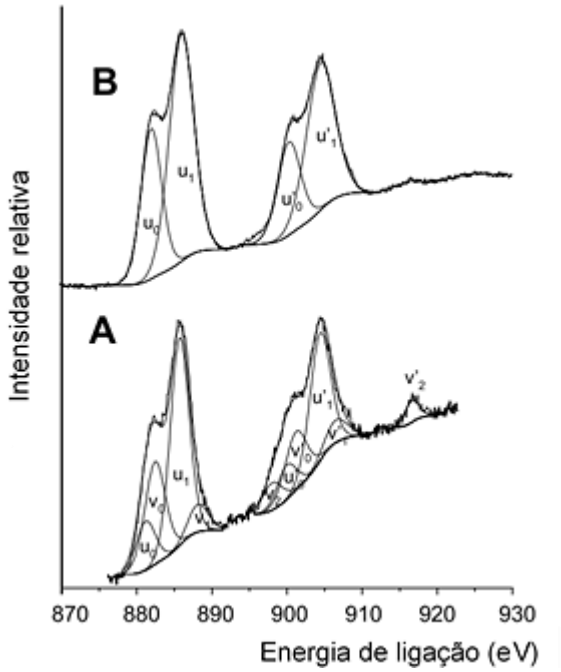
3.5.1 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS)

Esta técnica se fundamenta na emissão de elétrons de cerne (elétrons dos níveis mais baixos das camadas eletrônicas) como resultado da absorção de fótons pelos átomos de uma superfície. Estes elétrons apresentam uma energia cinética característica (conectada à sua energia de ligação com o núcleo), pois não estão interagindo de maneira direta com outras espécies químicas do ambiente no qual se encontra o átomo ao qual pertencem (DE OLIVEIRA, 2015).

O XPS é muito útil para a determinação da composição elementar e do estado químico (iônico) de átomos da região mais externa da superfície de um material, tendo assim muitas aplicações, destacando-se o estudo da composição de materiais e investigações sobre corrosão (DE OLIVEIRA, 2015). Vários autores têm utilizado XPS para caracterizar camadas de conversão de Ce geradas em ligas de alumínio (XINGWEN e GUOQIANG (2004), GORDOVSKAYA et al. (2014), UHART et al. (2016)).

Na Figura 3.5 são apresentados os espectros XPS obtidos por UHART et al. (2016) de uma camada de conversão gerada na liga AA 2024-T3 após imersão em uma solução de nitrato de cério. No espectro obtido para a camada como preparada podem ser identificados quatro picos principais, correspondentes aos pares de dubletos de órbita, sendo que na deconvolução os picos correspondentes ao estado de oxidação Ce^{3+} (Figura 3.5 (a)) com maior energia de ligação são u1 e u'1, localizados a cerca de 885,8 ± 0,2 eV e 904,3 ± 0,2 eV, respectivamente, e nas menores energias de ligação são u0 e u'0, localizados em 881,8 ± 0,2 eV e 900,1 ± 0,2 eV, respectivamente. Para o estado de oxidação Ce^{4+} os picos correspondentes às maiores energias de ligação, v2 e v'2 estão localizados, respectivamente, em 898,8 eV e 916,7 ± 0,2 eV, e para as menores energias em 882,5 eV e 886,8 eV nomeados como v0 e v1, respectivamente. O pico satélite encontrado entre 916 e 917 eV também é característico da presença de Ce tetravalente (UHART et al., 2016). Nesta camada de conversão as espécies de Ce^{4+} estão localizadas na região superficial do material, como pode ser observado pela ausência do pico correspondente a este estado de oxidação no espectro obtido após 130 s de erosão superficial (Figura 3.5 (b)). Segundo os autores em recobrimentos espessos (obtidos em soluções com alto conteúdo de Ce), somente as camadas superficiais de Ce^{3+} são oxidadas para Ce^{4+}. Já para camadas obtidas em baixas concentrações de Ce, a espessura mais fina obtida gera uma maior oxidação das espécies de Ce^{3+} o qual se encontra mais disperso (UHART et al., 2016).

Figura 3.5 - Espectro XPS para camada de conversão de Ce sobre a liga AA 2024-T3, a) como preparada, b) depois de 180 s de erosão com Ar^+.



Fonte: Modificado (UHART et al., 2016).

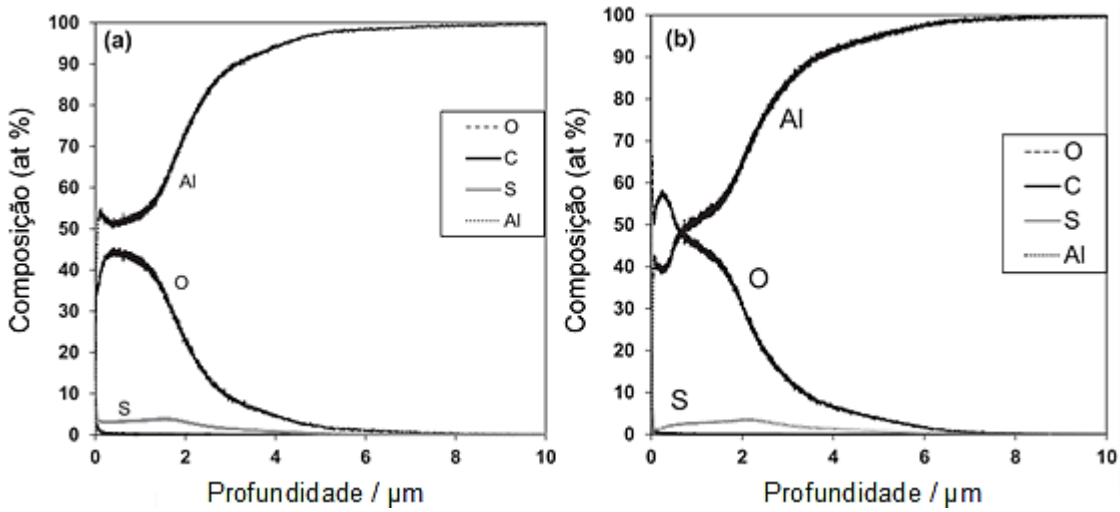
3.5.2 Espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES)

A técnica GDOES consiste na erosão superficial (*sputtering*) da superfície de materiais e na excitação das espécies que a compõem usando um plasma de baixa pressão. Os átomos removidos pelo plasma atravessam este por difusão, então são emitidos pulsos de fótons excitados que possuem um comprimento de onda característico que são posteriormente lidos no espectrômetro e quantificados (GUADAGNIN (2017)). O GDOES tem aplicações na caracterização de uma grande quantidade de materiais por não estar limitado unicamente a materiais condutores, podendo ser utilizado em materiais não condutores, para o estudo de camadas superficiais ou de substratos. Porém, apresenta certas limitações devido a efeitos de distorção nos perfis de profundidade provenientes da mistura atômica, a rugosidade entre a superfície e a interface, ao *sputtering* preferencial entre outros GUADAGNIN (2017).

Vários exemplos do uso da técnica de GDOES na caracterização de camadas de anodização podem ser encontrados na literatura (GARCÍA-RUBIO et al. (2009) e

(2009b), CAPELOSSI et al. (2014), COSTENARO et al. (2017)). Destacando o trabalho de CAPELOSSI et al. (2014), que estudou a liga AA 2024-T3 Clad anodizada em TSA. Na Figura 3.6 pode-se observar os perfis de concentração para amostras como produzidas (a) e com tratamento hidrotérmico (selagem em água fervendo) (b). Observa-se para a amostra sem selagem (Figura 3.6 (a)) a presença de pelo menos três regiões: a região mais superficial, que apresenta conteúdos quase constante de alumínio e oxigênio atribuída à camada porosa de anodização, uma segunda região de interfase onde se observa um aumento do teor de alumínio assim como a diminuição do oxigênio e uma última região correspondente ao substrato metálico (a camada Clad). Além disso, observaram que a selagem hidrotérmica alterava as proporções de alumínio e oxigênio superficiais, aumentando o conteúdo de oxigênio indicando assim uma condição superficial mais oxidada, o que concorda com o encontrado na literatura para o efeito da selagem hidrotérmica em camadas de anodização (GONZÁLEZ et al. (1999), LOPEZ et al. (2006), CARANGELO et al. (2016)). Conseguiram também estimar a espessura da camada (aproximadamente 3 µm) usando os perfis de oxigênio e enxofre como referência (CAPELOSSI et al. (2014)).

Figura 3.6 – Perfis GDOES da liga AA 2024-T3 Clad anodizada em TSA, a) como preparada, b) selada em água fervente (selagem hidrotérmica).



Fonte: Modificado (CAPELOSSI et al., 2014).

3.5.3 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS)

A espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (*Rutherford Backscattered Spectroscopy* - RBS) é uma técnica de análise por feixes iônicos. Neste tipo de técnica, íons são bombardeados na superfície da amostra com uma certa energia. Quando estes atingem a amostra sólida e a penetram, ocorre uma sequência de colisões com os átomos e elétrons do alvo. As partículas incidentes perdem energia em consequência das colisões numa taxa que depende tanto da massa do íon incidente como da massa dos átomos no material alvo (MORO, 2013, 2017).

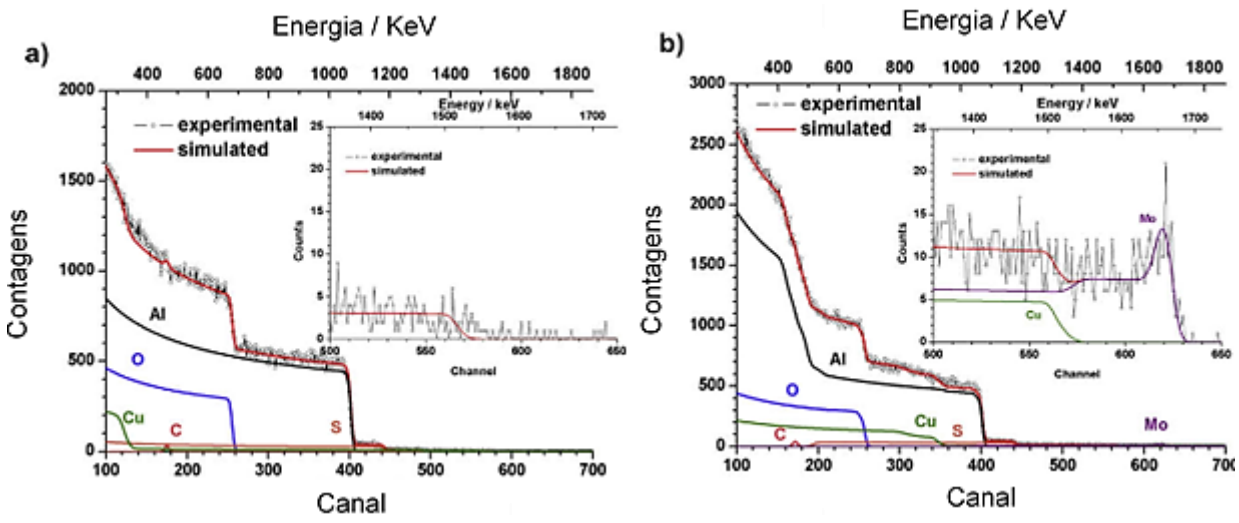
Para a análise RBS é utilizado um feixe de íons He que atinge a superfície das amostras, realizando-se a análise dos íons de He retroespalhados pela amostra. Na colisão com os íons e átomos da amostra, a velocidade do íon retroespalhado é determinada pela massa da espécie com a qual colidiu. A determinação da perda de energia dos íons ao longo do percurso no interior da amostra permite medir tanto a espessura como o perfil de profundidade dos elementos da amostra alvo (MORO, 2013). Por meio de RBS é possível obter perfis de concentração quantitativos de camadas de anodização com uma espessura apropriada de aproximadamente 1 µm com uma resolução entre 20 e 30 nm (GARCÍA-RUBIO et al., 2009b).

Devido ao fato de que a energia dos íons retroespalhados de He depende da massa atômica dos elementos da amostra, a energia vai ser maior quanto maior a massa do elemento. Assim, os sinais dos elementos de maiores números atômicos aparecem nas regiões de maior energia do espectro (MORO, 2013). O RBS usando um feixe de íons de He pode detectar elementos que são mais pesados que o íon de He retroespalhado, o que significa que unicamente o hidrogênio não pode ser detectado. Já que o He perde energia principalmente devido à interação com os elétrons dos átomos que se encontram na sua trajetória, ou seja, não sofre eventos de dispersão de ângulo amplo, a escala dos perfis de concentração obtida por RBS é medida em unidades de densidade atômica de área, que pode ser transformada para unidades convencionais de comprimento assumindo uma densidade atômica da camada baseada na sua composição e dada em unidades de átomos/cm^{-2}. (GARCÍA-RUBIO et al., 2009b).

A análise RBS tem sido utilizada para a caracterização de camadas de conversão (GORMAN et al. (1996), HUGHES et al. (2004), DE FRUTOS et al. (2008)),

bem como camadas de anodização em ligas de alumínio (GARCIA-VERGARA et al. (2007), GARCÍA-RUBIO et al. (2009b)). GARCÍA-RUBIO et al. (2009b) usaram a análise de RBS para estudar o efeito da adição de espécies contendo molibdênio na formação de camadas de anodização geradas em TSA sobre a liga AA2024 T3. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 3.7. Por meio da comparação dos espectros foi possível constatar a diminuição da espessura da camada de anodização quando é adicionado molibdênio na solução de TSA, devido a que a interfase entre o alumínio e o cobre da camada e a liga aparecem em canais maiores (170 para o alumínio e 320 para o cobre). Além disso, foi possível observar a presença de Mo na camada que sendo o elemento de maior massa atômica a sinal aparece no canal 625. (GARCÍA-RUBIO et al., 2009b).

Figura 3.7 - Espectro RBS para: a) liga AA2024 T3 anodizada em TSA, b) liga AA2024 T3 anodizada em TSA com Mo.



Fonte: Modificado (GARCÍA-RUBIO et al., 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capitulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais realizados para estudar a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em banho TSA e pós-tratada em banho contendo íons de Ce. Foram realizadas análises por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) com análise por energia dispersiva de Raios-X (EDS), espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS), espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (*Glow-discharge optical emission spectroscopy* – GDOES), espectrometria de retro dispersão de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy* – RBS), ensaios eletroquímicos mediante a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS), e comparação da aparência superficial das amostras com registro fotográfico. As técnicas de caracterização foram empregadas em amostras como produzidas e após os ensaios de corrosão.

4.1 Materiais

No presente estudo foram utilizadas chapas da liga AA2024-T3 (composição nominal na Tabela 4.1), com camada clad (composição nominal na Tabela 4.2), e espessura total de 1,5 mm, a partir das quais foram cortados corpos de prova com dimensões de 6 cm x 4,5 cm.

Tabela 4.1 - Composição nominal da liga 2024.

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
wt.%	0,50	0,50	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,1	0,25	0,15	Balanço

Fonte: THE ALUMINUM ASSOCIATION (2007).

Tabela 4.2 - Composição nominal da camada Clad.

Elemento	Si+ Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
Wt.%	0,70	0,1	0,05	0,05	0,1	0,03	Balanço

Fonte: THE ALUMINUM ASSOCIATION (2007).

4.2 Métodos

4.2.1 Etapas de Anodização

A anodização da liga 2024-T3 foi realizada em solução de ácido tartárico-sulfúrico (TSA) com composição 40 g/L H_2SO_4 + 80 g/L $C_4H_6O_6$, durante 20 minutos a uma temperatura de 37 ± 0,5°C e aplicando um potencial constante de 14V. Os parâmetros de anodização foram determinados em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo (CAPELOSSI et al. (2014), GUADAGNIN (2017), LIMA (2017), COSTENARO et al. (2017)).

A sequência de procedimentos empregados para a produção da camada de anodização sobre a liga clad está apresentada a seguir:

1. Desengraxe em banho ultrassônico com acetona por 10 minutos; para remoção de resíduos orgânicos ou sujeiras da superfície das amostras como recebidas.

2. Ataque alcalino em solução de NaOH (40 g/L), com agitação, por 30 segundos a 40°C.

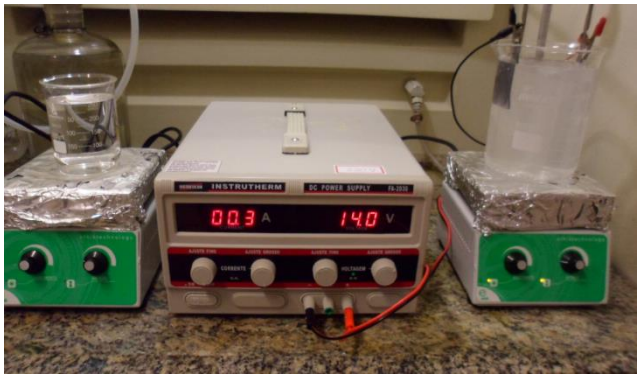
3. Ataque com a solução ácida comercial Turco ® (HENKEL) por 15 segundos na temperatura ambiente.

4. Anodização com os parâmetros anteriormente apresentados.

Após cada uma das etapas as amostras foram lavadas abundantemente com água deionizada durante 5 minutos, e após a anodização as amostras foram secadas com jato de ar quente.

A Figura 4.1 apresenta a fotografia da montagem experimental utilizada no processo de anodização. O potencial necessário foi fornecido por uma fonte de tensão Instrutherm modelo FA-2030A. Para aquecimento e controle da temperatura do banho de anodização foi utilizada uma placa Ethiktechnology modelo 114-1, com a temperatura do banho sendo monitorada utilizando termômetro com precisão de meio grau centigrado. O contra eletrodo utilizado foi uma chapa de chumbo com área superficial similar à das chapas tratadas.

Figura 4.1 - Montagem experimental utilizada para o processo de anodização da liga AA2024 – T3 clad.



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Pós-tratamentos

Os parâmetros utilizados em cada uma das condições de pós-tratamento testadas são descritos a seguir. Foram testadas diferentes temperaturas de operação do banho, dois tempos de imersão na temperatura que apresentou o melhor comportamento, assim como o efeito da concentração de H_2O_2. Após cada pós-tratamento as amostras foram lavadas com água deionizada durante 5 minutos e secadas com jato de ar quente.

- UNS – amostras anodizadas sem pós-tratamento (referência).

- HW 50C 20M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 50°C durante 20 minutos em água deionizada.

- Ce 50C 20M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 50°C durante 20 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério.

-Ce10P 50C 50 5M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 50°C durante 5 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério com a adição de 10% Vol. de peróxido de hidrogênio.

- Ce10P 25C 50 2M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 25°C durante 2 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério com a adição de 10% Vol. de peróxido de hidrogênio.

- Ce10P 50C 50 2M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 50°C durante 2 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério com a adição de 10% Vol. de peróxido de hidrogênio.

- Ce10P 75C 50 2M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 75°C durante 2 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério com a adição de 10% Vol. de peróxido de hidrogênio.

- Ce5P 50C 50 2M – amostras anodizadas e pós-tratadas a 50°C durante 2 minutos em solução contendo 50 mM de nitrato de cério com a adição de 5% Vol. de peróxido de hidrogênio.

Em todos os pós-tratamentos as soluções se encontravam em agitação. É importante destacar que um dos objetivos do estudo é aplicar uma etapa de pós-tratamento que melhore a resistência à corrosão do material anodizado, mas que, ao mesmo tempo, não proporcione o fechamento dos poros, o que prejudicaria a adesão das etapas de proteção posteriores, sendo este aspecto um diferencial em relação aos trabalhos semelhantes disponíveis na literatura (CARANGELO et al., 2016b). Os íons de Ce foram escolhidos devido às perspectivas de auto regeneração verificadas na literatura, os parâmetros utilizados nos diferentes pós-tratamentos são resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros das diferentes condições de pós-tratamento.

Condição	**$Ce(NO_3)_3.6H_2O$**	**H_2O_2**	**Temperatura**	**Tempo**
UNS	-	-	-	-
HW 50C 20M	-	-	50 °C	20 min
Ce 50C 20M	50 mM	-	50 °C	20 min
Ce10P 50C 5M	50 mM	10%	50 °C	5 min
Ce10P 25C 2M	50 mM	10%	25 °C	2 min
Ce10P 50C 2M	50 mM	10%	50 °C	2 min
Ce10P 75C 2M	50 mM	10%	75 °C	2 min
Ce5P 50C 2M	50 mM	5%	50 °C	2 min

Fonte: Próprio autor.

4.2.3 Caracterização microestrutural

Os tipos de intermetálicos assim como a espessura da camada clad e possíveis mudanças na morfologia superficial da camada anodizada antes e depois dos diferentes pós-tratamentos foram avaliados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores

de elétrons secundários e retroespalhados, e espectrômetro de energia dispersiva de raios=X (EDS) (EBSD – TEAM), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Análises por MEV-EDS também foram realizadas após os ensaios para avaliação da resistência à corrosão. Para este procedimento, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada para remoção do excesso de produtos de corrosão. A morfologia superficial das amostras anodizadas em TSA sem selagem foi avaliada por meio de AFM utilizando um Microscópio de Força Atômica, no modo *tapping*, modelo NanoScope IIIA da *Digital*, do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP.

Para caracterização macroscópica do processo corrosivo, foi realizada documentação fotográfica dos corpos de prova antes e depois dos ensaios eletroquímicos utilizando para este propósito um estereomicroscópio Zeiss modelo Stemi 2000-C.

4.2.4 Avaliação da resistência à corrosão

A resistência à corrosão das amostras anodizadas sem e com todos os pós-tratamentos foi avaliada por ensaios de EIS realizados no potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential*-OCP).

Foi utilizado para a aquisição dos dados um potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry Instruments reference 600+, do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. O meio teste utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 M, o qual foi ajustado para uma concentração de 0,5 M depois de 5 semanas de imersão, devido a que não se observava variação do comportamento eletroquímico das amostras após 672 horas de imersão no eletrólito menos concentrado. A área exposta à solução foi de 3,14 cm^2 e a amostra era posicionada verticalmente.

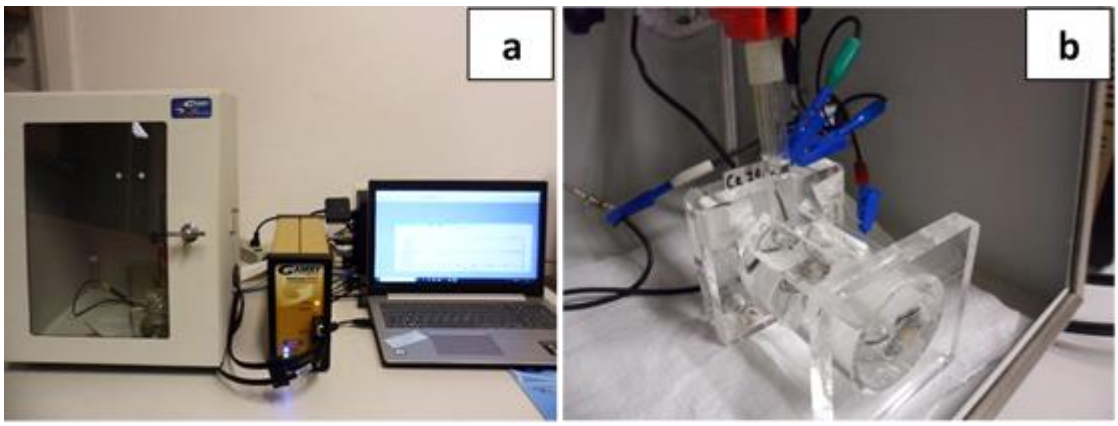
Os experimentos foram realizados em uma gaiola de Faraday usando uma amplitude de perturbação de 15 mV numa faixa de frequência dentre 10^5 Hz até 10^{-2} Hz, tomando 7 pontos de frequência por década logarítmica. O tempo de duração dos ensaios foi de 1680h (10 semanas), e para checar a reprodutibilidade foram testadas três amostras para cada condição.

Para avaliar a evolução dos processos interfaciais com o tempo de imersão ajustes com circuitos equivalentes foram realizados utilizando o software Zplot®.

A célula consistia em um recipiente de acrílico com a solução de NaCl. O eletrodo de referência utilizado foi de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl(KCL sat.), e como contra eletrodo se utilizou um fio de platina.

Na Figura 4.2 é apresentada a montagem com os equipamentos e a célula eletroquímica utilizada para os ensaios de EIS.

Figura 4.2 - Montagem experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras da liga 2024 – T3 clad com os diferentes pós-tratamentos, (a) visão geral dos equipamentos e (b) imagem da célula eletroquímica.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Caracterização composicional da camada anodizada pós-tratada

Com o propósito de conhecer a distribuição e natureza química das diferentes espécies incorporadas nas camadas de anodização após os diferentes pós-tratamentos foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

- Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS):

O estado químico dos íons de Ce depositados na superfície da camada de anodização das amostras Ce10P 50C 50 5M e Ce10P 50C 50 2M foi determinado utilizando um espectrômetro de XPS da marca ThermoFisher Scientific, modelo k-alpha+, operando com fonte de radiação monocromática de Al-kα. A pressão na câmara de análise foi de aproximadamente 10^{-8} mbar, e o diâmetro do feixe utilizado para obter os espectros foi de 400 µm, com área analisada de aproximadamente 20

mm^2. Foi utilizado o pico C1s a 284,8 eV como referência para calibrar as energias de ligação. Para a avaliação do estado químico do Ce foi realizado o ajuste das curvas experimentais com o software Avantage empregando um algoritmo do tipo Smart. Os princípios da técnica são apresentados no trabalho de DE OLIVEIRA (2015).

- Espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES):

Os perfis de profundidade de composição e as espessuras das camadas de anodização geradas em TSA, para as amostras sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 50 5M e Ce10P 50C 50 2M, foram determinados por meio de GDOES usando um equipamento perfilador Horiba Jobin Yvon a uma pressão de 650 Pa e potência de 25 W. O instrumento é equipado com um policromador Paschen Runge com distância focal de 0,5 m com 28 canais de aquisição, um ânodo padrão de 4 mm de diâmetro, um gerador de Rf (13,6 MHz) e o software Quantum XP. O caminho óptico foi purgado com nitrogênio. Uma descrição básica desta técnica é apresentada no trabalho de GUADAGNIN (2017).

- Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS):

Para determinar a variação na distribuição do Ce na espessura da camada anodizada após o pós-tratamento e depois dos processos de corrosão se utilizou a técnica de RBS nas amostras sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 50 5M e Ce10P 50C 50 2M, como produzidas e depois de 15 dias de imersão (em posição horizontal) em NaCl 0,1M. Os espectros foram obtidos usando um acelerador eletrostático (Pelletron-tandem, modelo 5SDH construído pela NEC) do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo (LAMFI-USP), com um feixe iônico de He^+ com energia de 3,4 MeV, os íons retroespalhados foram coletados com um detector a 170°. O ajuste dos resultados experimentais e o perfil de profundidade foram determinados usando o software MultiSIMNRA.

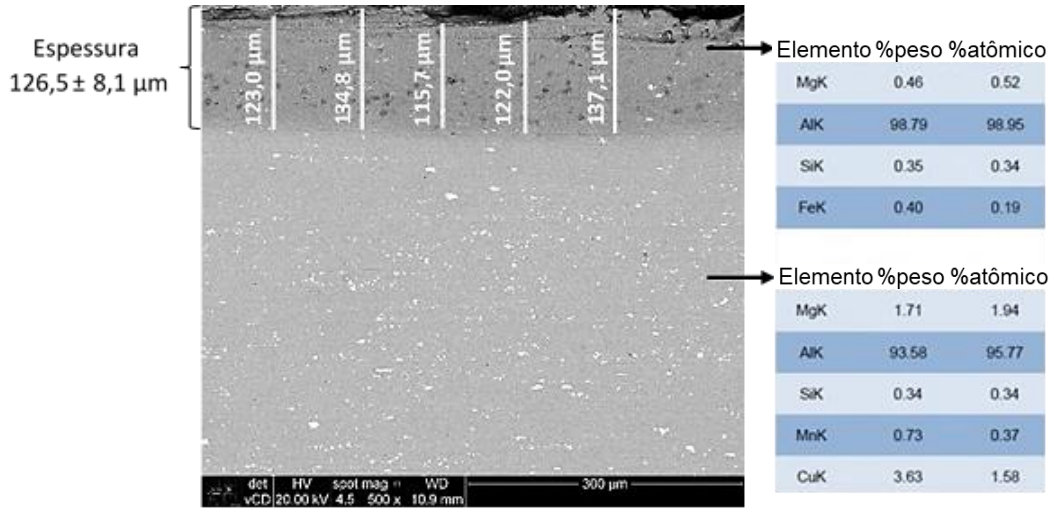
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização microestrutural da liga clad

A morfologia e composição da liga 2024 clad como recebida foram estudadas utilizando MEV/EDS. Na Figura 5.1 pode-se observar a seção transversal do material, onde são visíveis duas regiões: uma mais escura (menor peso atômico), correspondente à camada clad e que apresenta uma espessura de aproximadamente 126,5 ± 8,1 µm, e outra mais clara (maior peso atômico devido à presença do Cu) correspondente à liga AA2024-T3. As composições químicas da camada clad e da liga AA2024-T3 foram determinadas por EDS e os principais elementos identificados correspondem, respectivamente, à composição do alumínio comercialmente puro e da liga (Figura 5.1).

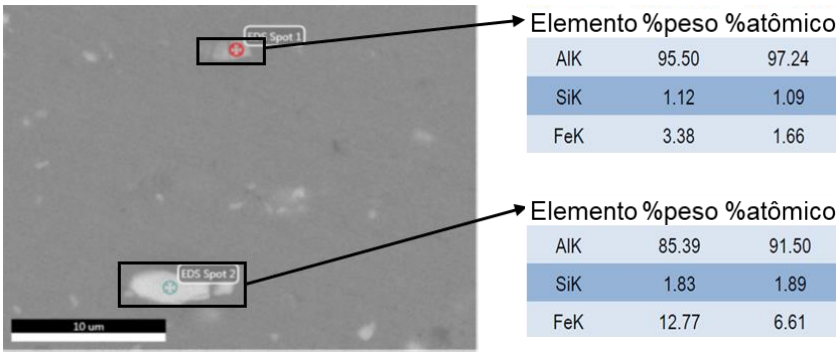
Foi determinada a composição dos intermetálicos presentes na superfície da camada clad (Figura 5.2). Verificou-se uma baixa quantidade de intermetálicos na superfície distribuídos de maneira aleatória. A determinação da composição por EDS (Figura 5.2) revelou que são compostos Al-Fe-Si, encontrados tipicamente neste tipo de material (SHARIFI, 2015), e que apresentam, segundo a literatura, comportamento catódico frente à matriz (BUCHHEIT (1995), BIRBILIS (2005)).

Figura 5.1. Imagem MEV da seção transversal da liga 2024 clad como recebida e composição da camada clad e liga base.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.2. Imagem MEV da superfície da camada Clad e composição das partículas intermetálicas.



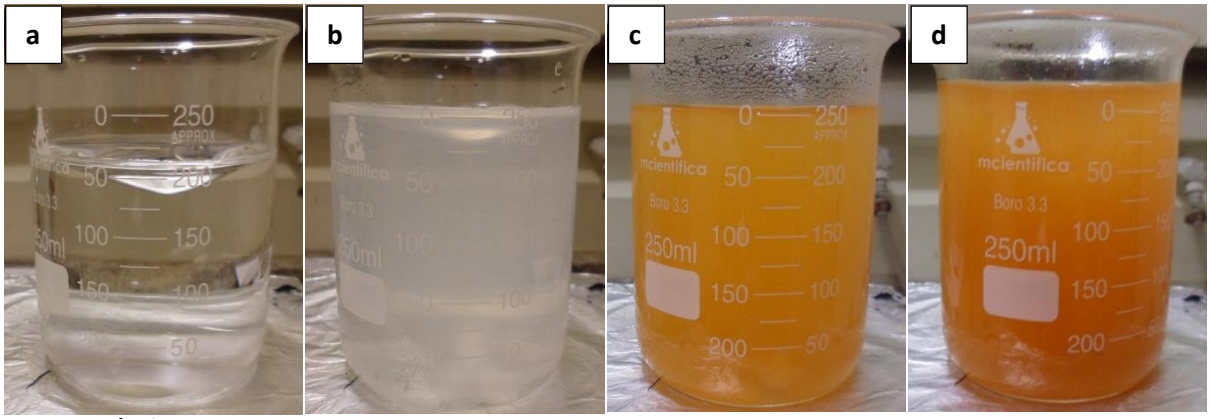
Fonte: Próprio autor.

5.2 Acompanhamento fotográfico das soluções de pós-tratamento contendo íons de Ce

Na Figura 5.3 são apresentadas imagens fotográficas da solução utilizada nos pós tratamentos Ce10P 50C 5M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M. Pode-se observar que antes da adição do peróxido de hidrogênio o nitrato de cério, onde o estado de oxidação do cério é 3+, se encontra totalmente dissolvido na solução, a qual se apresenta transparente (Figura 5.3 (a)), sendo esta também a aparência da solução de pós-tratamento Ce 50C 50 (não apresentada). Quando o peróxido de hidrogênio é adicionado (Figura 5.3 (b)), ainda em temperatura ambiente, a coloração muda para branco leitoso, o que, segundo a literatura, está relacionado à formação de hidróxido de Ce(III) ($Ce(OH)_3$) gerado pelo aumento inicial do pH (SHOLES et al., 2006). Quando a solução alcança os 50 °C (Figura 5.3 (c)) ocorre nova mudança na coloração, que passa a ser alaranjada, atribuída à formação de compostos complexos de Ce(III) ($Ce(H_2O_2)^{3+}$) e hidróxido-peróxido de Ce(IV) ($Ce(O_2)(OH)_2$) (SHOLES et al., 2006). Após a imersão das amostras para o pós-tratamento (Figura 5.3 (d)) a solução apresentou leve escurecimento, devido à formação de precipitados alaranjados, possivelmente hidróxido-peróxido de Ce(IV) ($Ce(O_2)(OH)_2$) sólido (SHOLES et al., 2006). O pH medido da solução de pós-tratamento foi de 3,08, o que está dentro da faixa (pH entre 2 e 4) onde podem ocorrer as reações anteriormente mencionadas (oxidação do Ce(III) para Ce(IV) e posterior precipitação de $Ce(OH)_4$ ou CeO_2) segundo o diagrama E-pH do sistema (YU et al., 2006). Este aspecto está de acordo com trabalhos encontrados na literatura para a formação de camadas de conversão

de cério (SHOLES et al, (2006), GORDOVSKAYA et al. (2014)), e será discutido com maior profundidade no capítulo de caracterização composicional.

Figura 5.3 - Soluções de pós-tratamento: (a) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, 25 °C, (b) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 25 °C, (c) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 50 °C antes do pós-tratamento e (d) 50 mM $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ + 10% Vol. H_2O_2, 50 °C depois do pós-tratamento.



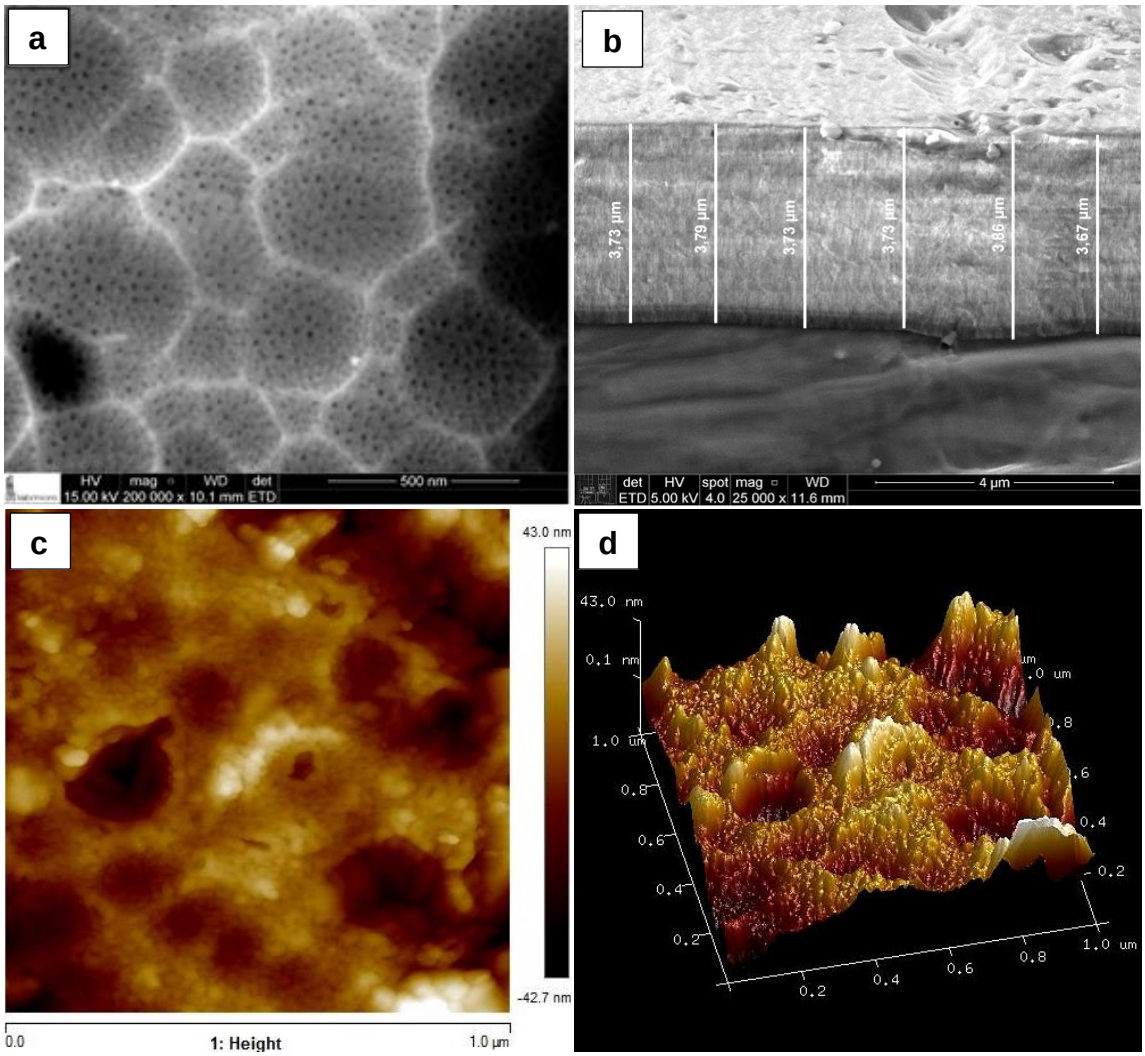
Fonte: Próprio autor.

5.3 Caracterização morfológica da liga clad anodizada sem e com pós-tratamentos

Na Figura 5.4 é apresentada a morfologia superficial, obtida por MEV e AFM, e a espessura da camada da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA. Na micrografia é possível observar a camada de óxido porosa homogênea e com poros regulares detectados em grandes magnificações (Figura 5.4 (a)), a qual concorda com a morfologia apresentada na literatura (CAPELOSSI et al. (2014), ABRAHAMI et al, (2016b)). A espessura da camada foi de aproximadamente 3,75 ± 0,06 µm (Figura 5.4 (b)). Como citado por GUADAGNIN (2017), a espessura da camada barreira está diretamente relacionada com a tensão de anodização aplicada, sendo na faixa de 1,0 a 1,5 nm/V (BOGDANOV et al. (1990), BREVNOV et al. (2004)), porém, a espessura da camada porosa está ligada à carga total envolvida no processo de oxidação eletroquímica (LEE e PARK, 2014), sendo dependente da densidade de corrente aplicada. Este parâmetro não foi registrado durante o processo de anodização. Porém, a espessura determinada é compatível com as espessuras obtidas em outros trabalhos do grupo que usaram o mesmo potencial (14V): CAPELOSSI et al. (2014) (3 µm); COSTENARO et al. (2017) (3,24 µm).

A rugosidade superficial observada nas imagens de AFM (Figuras 5.4 (c) e (d)), é típica para camadas de anodização desenvolvidas sobre o alumínio Clad, e está relacionada com a morfologia adquirida (denominada "*escaloped*") após o ataque alcalino que sofre a superfície das amostras durante as etapas de pré-tratamento (ABRAHAMI et al, 2016b), que também pode ser verificada na Figura 5.4(a).

Figura 5.4 – Morfologia da liga AA2024-T3 clad anodizada em banho de TSA. Amostra UNS obtida por MEV: (a) superfície, (b) seção transversal; e AFM: (c) superfície 2D, (d) superfície 3D.



Fonte: Próprio autor.

As micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 5.5 correspondem à morfologia superficial das amostras da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS e após os pós-tratamentos: (b) HW 50C 20M, (c) Ce 50C 20M. Como pode-

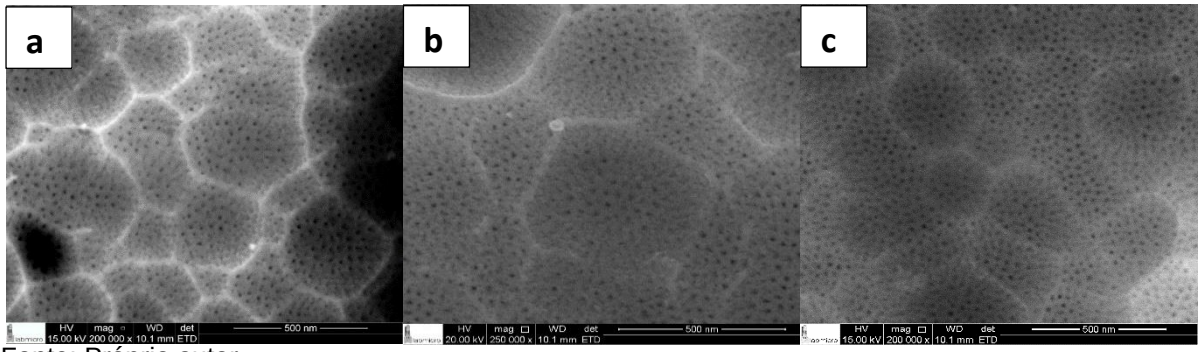
se observar nas imagens, estes pós-tratamento não alteraram a morfologia superficial da camada de óxido nem levaram ao fechamento dos poros.

Na Figura 5.6 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras anodizada (a) UNS e pós-tratadas em banhos contendo peróxido 10%vol. com diferentes tempos de imersão: (b) Ce10P 50C 5M, (c) Ce10P 50C 2M. A amostra com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M, Figura 5.5(c), não apresenta diferenças apreciáveis na sua morfologia em comparação com a amostra apenas anodizada (UNS - Figura 5.6(a)). Porém a amostra Ce10P 50C 5M (Figura 5.6(b)) apresenta a formação de precipitados globulares na superfície da camada anodizada, possivelmente óxido de cério, sendo a distribuição destes produtos pouco homogênea. Em nenhum dos dois casos houve fechamento dos poros.

A Figura 5.7 exibe micrografias da superfície das amostras da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA após os pós-tratamentos: (a) Ce10P 25C 2M, (b) Ce10P 50C 2M, (c) Ce10P 75C 2M, realizados em solução contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e H_2O_2 nas temperaturas de 25º C, 50º C e 75º C, respectivamente. Ao analisar as imagens observa-se que os pós-tratamentos Ce10P 25C 2M e Ce10P 50C 2M não modificaram a morfologia superficial da camada de óxido porosa quando comparadas com a amostra UNS (Figura 5.4(a)). Diferentemente, no pós-tratamento Ce10P 75C 2M (Figura 5.7(c)) formou-se uma grande quantidade de precipitados globulares na superfície, provavelmente óxidos de cério (hipótese essa que foi confirmada na análise por EDS, a ser apresentada na Figura 5.15), sob os quais é possível observar os poros da camada de óxido.

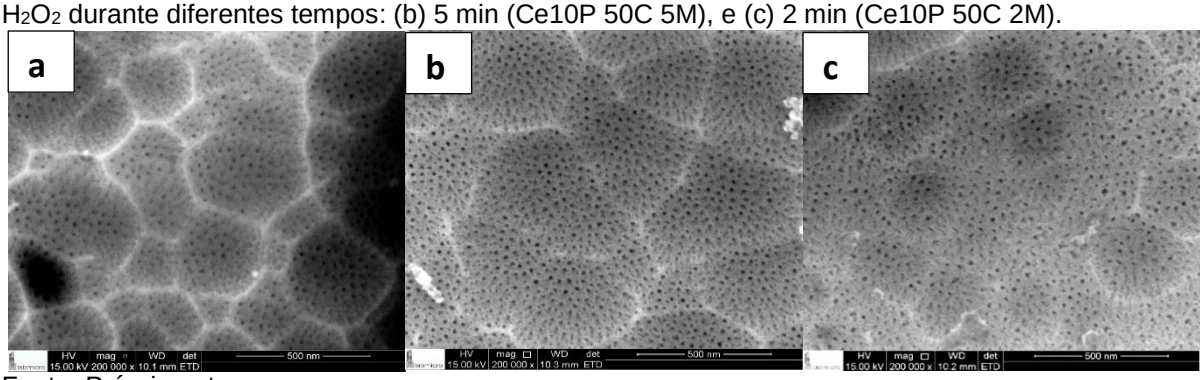
No que concerne às amostras pós-tratadas na solução contendo diferentes concentrações de H_2O_2, não houve mudanças significativas na morfologia superficial para a amostra pós-tratada em banho contendo 5% de H_2O_2 (Ce5P 50C 2M – Figura5.8(c)), em comparação com a amostra pós-tratada na condição Ce10P 50C 2M (Figura5.8(b)) e a amostra somente anodizada (UNS - Figura 5.8(a)).

Figura 5.5 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS, e após os pós-tratamentos em água a 50°C durante 20 min: (b) sem (HW 50C 20M) e (c) com (Ce 50C 20M) a adição de 50 mM de $Ce(NO_3)_3$.



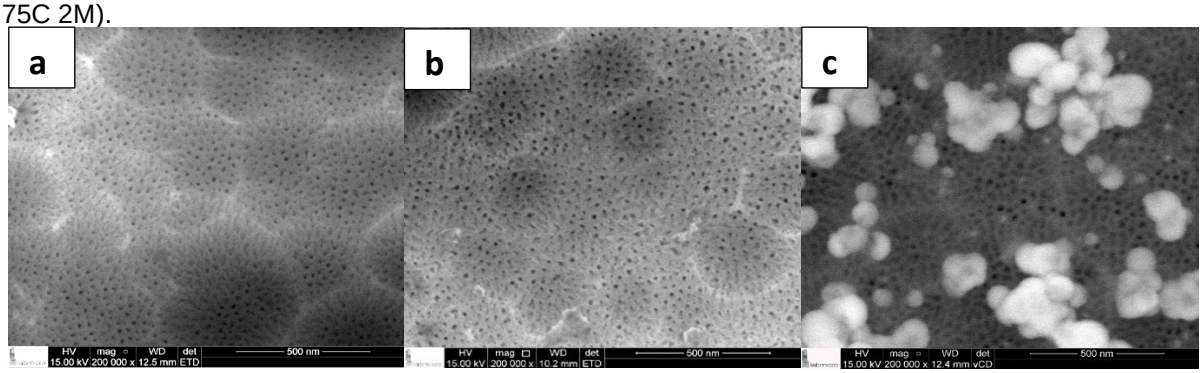
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS e após os pós-tratamentos em banhos a 50°C contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e 10% vol. de H_2O_2 durante diferentes tempos: (b) 5 min (Ce10P 50C 5M), e (c) 2 min (Ce10P 50C 2M).



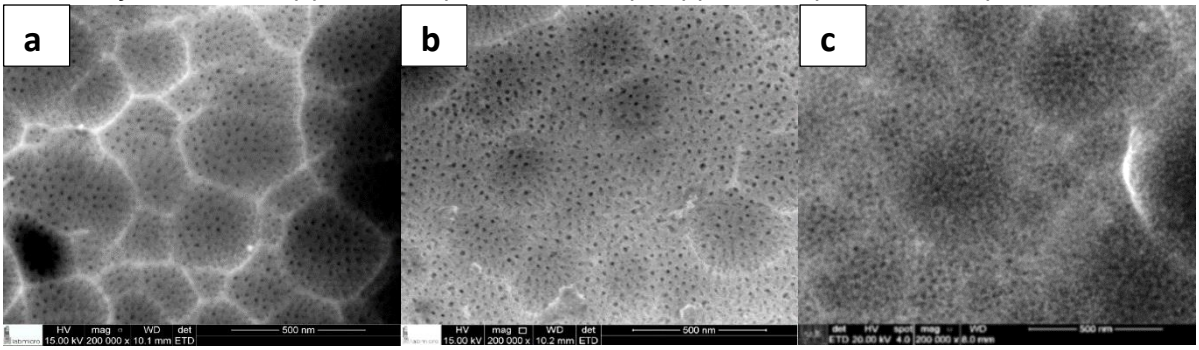
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.7 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA após os pós-tratamentos durante 2 min em banhos contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e 10% vol. de H_2O_2 a diferentes temperaturas: (a) 25°C (Ce10P 25C 2M), (b) 50°C (Ce10P 50C 2M), e (c) 75°C (Ce10P 75C 2M).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 2024-T3 clad anodizada em banho TSA (a) UNS e após os pós-tratamentos durante 2 min em banhos contendo 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ e diferentes concentrações de H_2O_2: (b) 10% vol. (Ce10P 50C 2M), e (c) 5% vol. (Ce5P 50C 2M).



Fonte: Próprio autor.

As Figuras 5.9 a 5.16 apresentam micrografias da superfície, juntamente com os resultados de análises por EDS de regiões selecionadas, para as amostras das ligas 2024–T3 clad anodizadas em banho TSA sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos: HW 50C 20M, Ce 50C 20M, Ce10P 50C 5M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce10P 75C 2M, Ce5P 50C 2M, respectivamente.

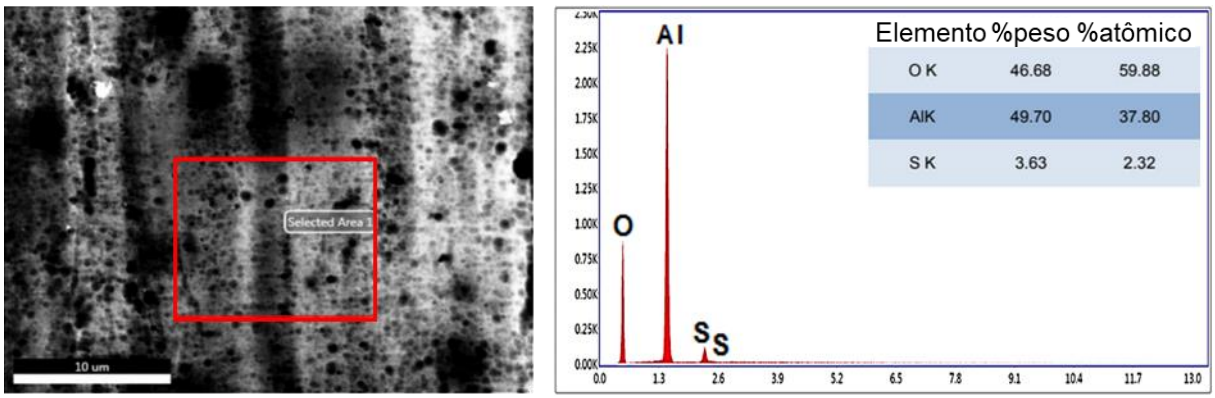
As análises EDS das amostras anodizadas sem pós-tratamento (UNS - Figura 5.9) e com os pós-tratamentos: HW 50C 20M (Figura 5.10) e Ce 50C 20M (Figura 5.11) apresentaram composições similares, o que demonstra que estes pós-tratamentos não alteram a composição superficial da camada de óxido. Os elementos detectados nas três condições foram Al, O e S. O Alumínio e o Oxigênio se encontraram numa proporção atômica de aproximadamente 2/3, a qual corresponde à composição da alumina (Al_2O_3). O enxofre tem origem no banho de TSA (40 g/L H_2SO_4 + 80 g/L $C_4H_6O_6$), o que confirma que íons da solução são incorporados à camada de óxido, como encontrado em diversos outros estudos (GORDOVSKAYA et al. (2014), CAPELOSSI et al. (2014), GUADAGNIN (2017), COSTENARO et al. (2017)).

Dentro dos limites de detecção da técnica, os resultados das análises por EDS para as amostras CeP10P 50C 5M (Figura 5.12), Ce10P 25C 2M (Figura 5.13) e Ce10P 50C 2M (Figura 5.14) mostram a presença de cério apenas em pequenas regiões esparsas (zonas mais brilhantes, indicando a presença de elementos com maior massa atômica), distribuídas heterogeneamente sobre a camada de anodização, mostrando que não se forma uma camada contínua. Uma maior

quantidade de precipitados foi encontrada na amostra Ce10P 50C 5M quando comparada com as amostras Ce10P 50C 2M e Ce10P 25C 2M, indicando uma maior precipitação pelo maior tempo de contato com a solução. Já a análise por EDS da superfície da amostra Ce10P 75C 2M (Figura 5.15) mostrou uma grande quantidade de precipitados de óxido de cério sobre a superfície da camada porosa, os quais se encontravam distribuídos de forma homogênea. A comparação das diferentes amostras mostrou que o conteúdo de precipitados de cério aumenta com a temperatura do pós-tratamento.

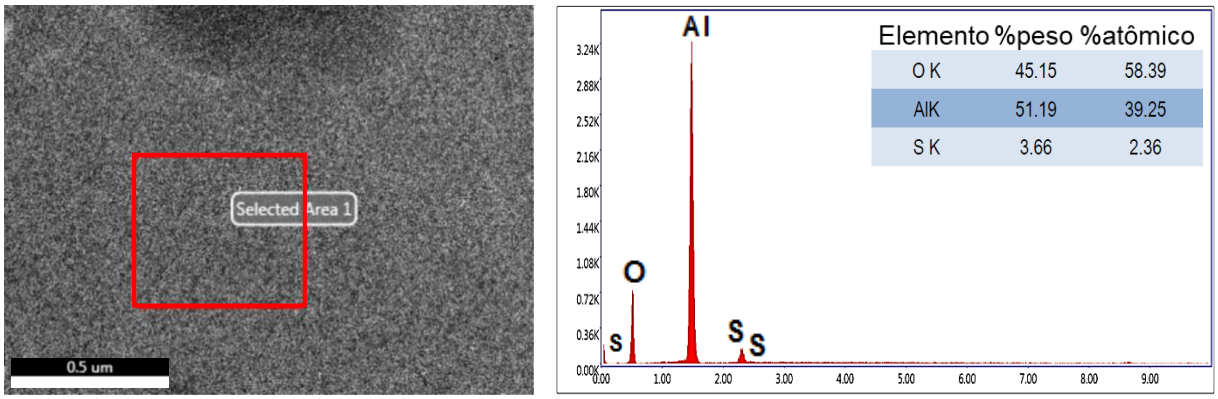
Na Figura 5.16 são apresentados os resultados de EDS para a amostra com o pós-tratamento Ce5P 50C 2M. Também foi possível observar uma relação entre a porcentagem de H_2O_2 do banho de pós-tratamento e a quantidade de precipitados de compostos de Ce na superfície das amostras. Ao comparar as amostras com os pós-tratamentos Ce5P 50C 2M (5% H_2O_2) (Figura 5.16) e Ce10P 50C 2M (10% H_2O_2) (Figura 5.14), a presença destes precipitados foi menor na superfície da amostra Ce5P 50C 2M, assim como a porcentagem de Ce dos mesmos.

Figura 5.9 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA sem pós-tratamento (UNS) e análise EDS para a região destacada.



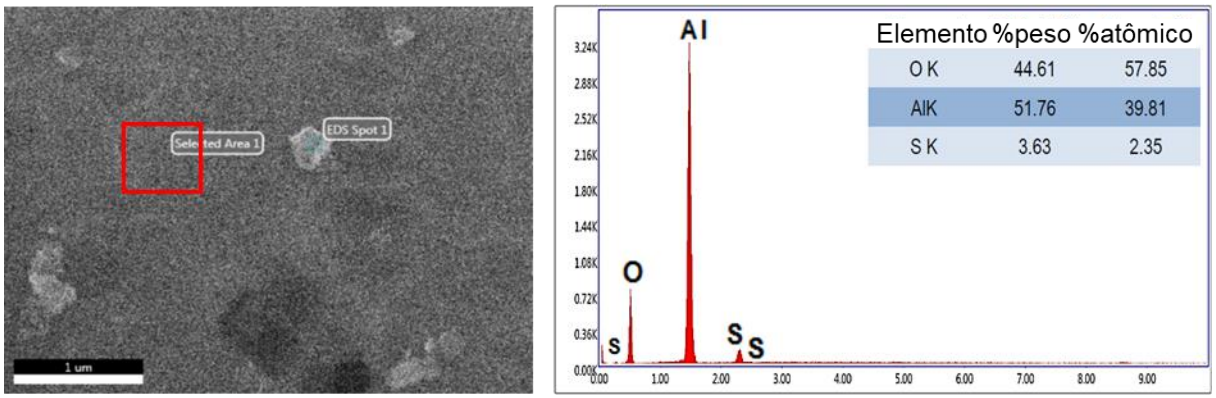
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.10 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento HW 50C 20M e análise EDS para a região destacada.



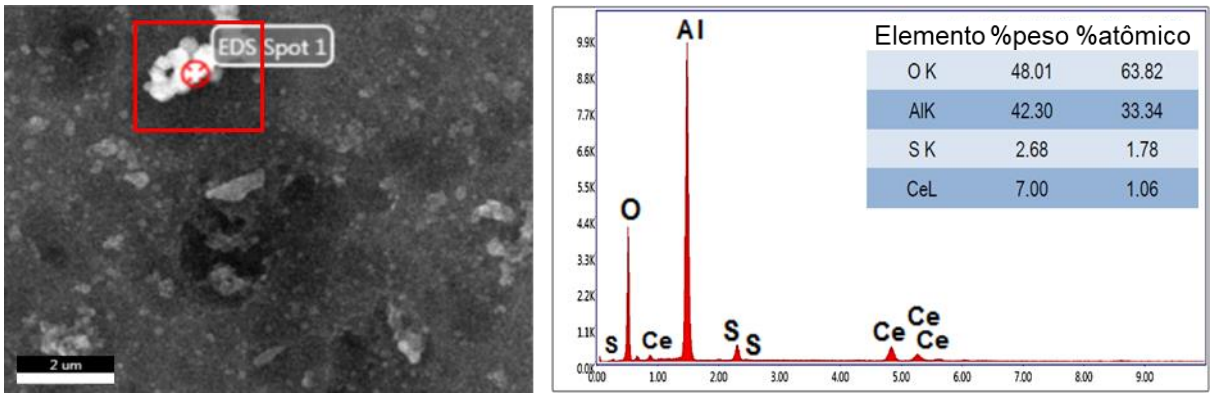
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.11 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce 50C 20M e análise EDS para a região destacada.



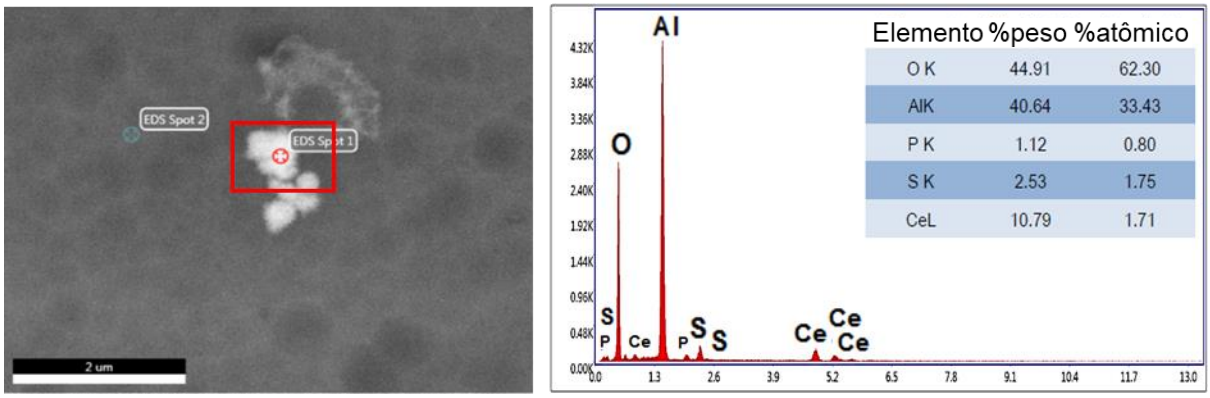
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.12 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M e análise EDS para a região destacada.



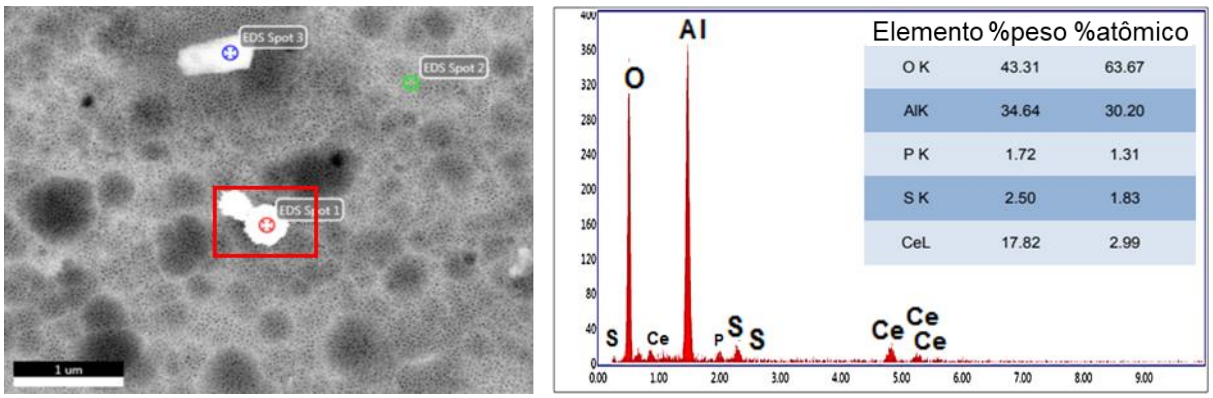
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.13 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce10P 25C 2M e análise EDS para a região destacada.



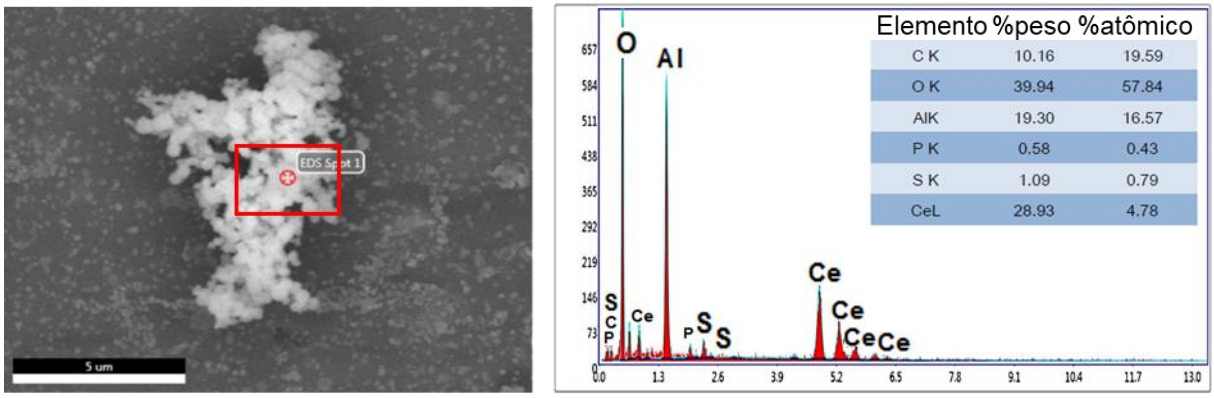
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.14 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M e análise EDS para a região destacada.



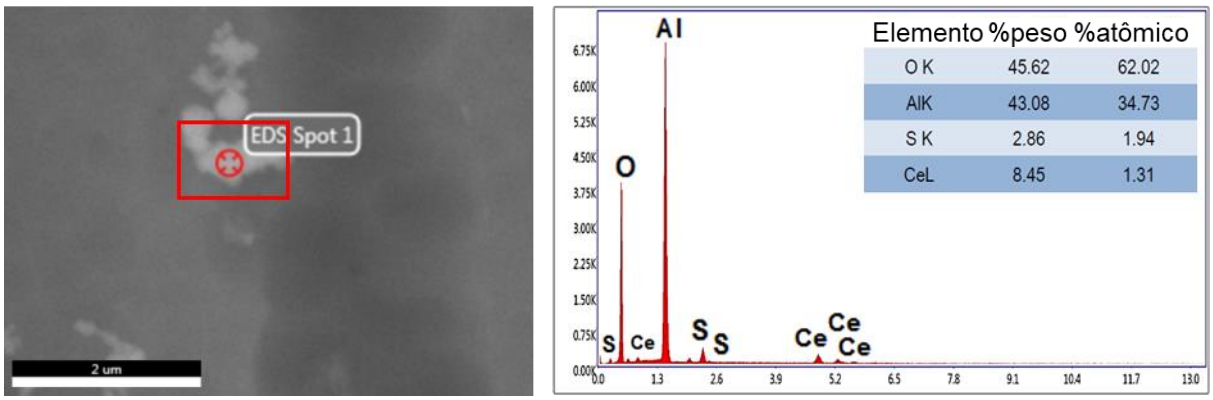
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.15 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA e com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M e análise EDS para a região destacada.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.16 - Micrografia obtida por MEV da liga 2024 – T3 clad anodizada em banho TSA com o pós-tratamento Ce5P 50C 2M e análise EDS para a região destacada.



Fonte: Próprio autor.

5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl

5.4.1 Comparação das respostas de impedância das amostras anodizadas e com os diferentes tipos de pós tratamentos

Diagramas de Bode para a liga 2024–T3 clad anodizada em banho TSA são apresentados nas Figuras de 5.17 a 5.24 para as amostras: sem pós-tratamento (UNS), e com os pós-tratamentos HW 50C 20M, Ce 50C 20M, Ce10P 50C 5M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce10P 75C 2M, Ce5P 50C 2M, respectivamente. Os ensaios foram realizados para um tempo de imersão de até 1680 horas (10 semanas) em solução de NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680). Como explicado anteriormente, o aumento da concentração foi realizado em virtude da estabilidade dos diagramas, mesmo após um tempo relativamente longo de ensaio.

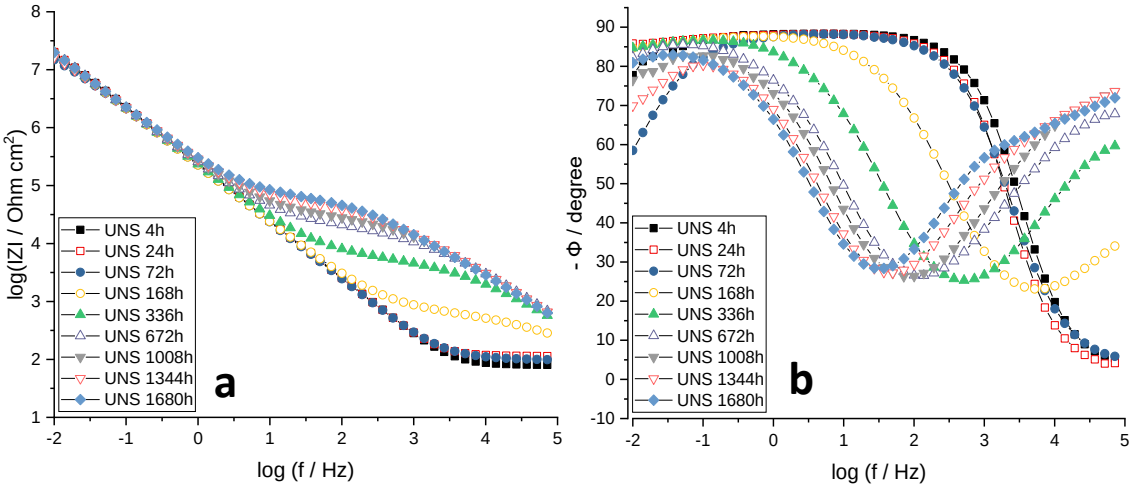
De um modo geral, o módulo de impedância em baixas frequências (BF) permaneceu constante com o aumento do tempo de imersão, exceto para a amostra Ce10P 75C 2M (Figura 5.23). Entretanto, a partir de 168h, observa-se um aumento progressivo do módulo de impedância na região de altas (AF) a médias (MF) frequências. Este comportamento indica uma maior dificuldade de passagem da corrente e, segundo a literatura está relacionado com a selagem parcial dos poros (GONZÁLEZ et al. (1999), LOPEZ et al. (2006), HU et al. (2015)).

No que se refere à evolução do ângulo de fases, de um modo geral, nota-se a presença de apenas uma constante de tempo nas primeiras 72 horas de imersão

(exceto para as amostras Ce10P 50C 5M (Figura 5.20), Ce10P 75C 2M (Figura 5.23) e Ce5P 50C 2M (Figura 5.24), que indicam a presença de duas constantes de tempo). Este período coincide com aquele no qual não ocorre aumento do módulo de impedância na região AF. Porém, a partir de 168 horas de ensaio uma segunda constante de tempo começa a ficar evidente em AF, a qual se torna cada vez mais definida e com características mais capacitivas (maiores ângulos de fase) para maiores tempos de ensaio. Estas modificações no ângulo de fase nas regiões de altas e médias frequências coincidem com o aumento do módulo de impedância nesta região de frequência, e estão relacionadas às transformações físicas que ocorrem no interior dos poros (GONZÁLEZ et al. (1999), LOPEZ et al. (2006), HU et al. (2015), CAPELOSSI et al. (2014), COSTENARO et al. (2016)), como já exposto no parágrafo anterior.

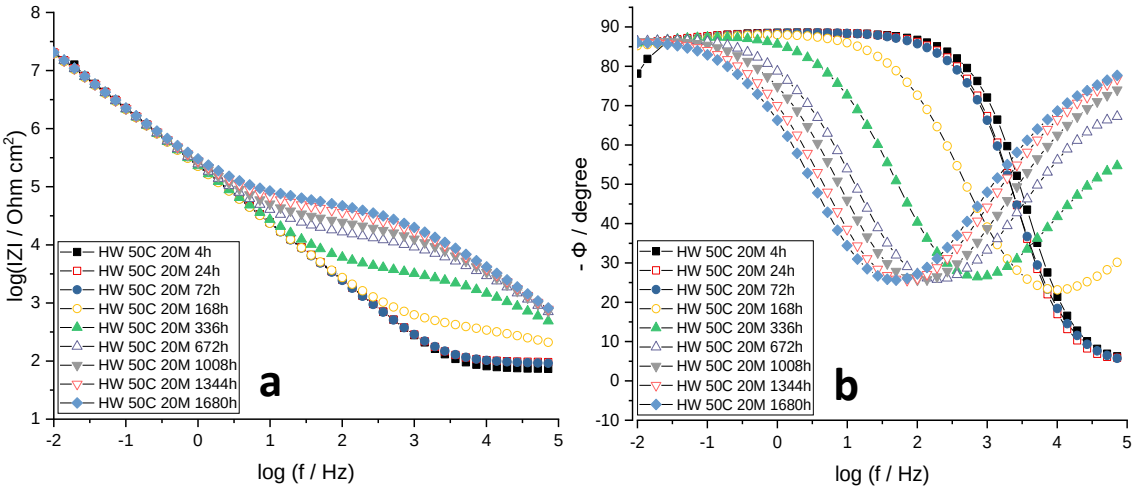
A evolução do diagrama de ângulo de fases está associada aos seguintes processos. Quando a camada anodizada não selada é exposta ao meio agressivo, inicialmente, o poro está aberto e totalmente preenchido pela solução e não ocorre a formação de grandes quantidades de produtos de corrosão em seu interior. Assim, a resposta da interface é constituída por uma única constante de tempo que caracteriza a resposta da camada barreira (as camadas que foram mais suscetíveis ao processo corrosivo apresentam duas constantes de tempo, indicando a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros, mesmo para tempos curtos de ensaio). Porém, conforme aumenta o tempo de imersão tem-se a precipitação de oxihidróxidos de alumínio (LOPEZ et al., 2006), que vão se acumulando e bloqueando parcialmente o poro, causando assim uma auto selagem da camada (CAPELOSSI et al. (2014), COSTENARO et al. (2016)). A precipitação no interior dos poros aumenta com o tempo de ensaio, aumentando a dificuldade de passagem da corrente, o que melhora a definição do ângulo de fases em altas frequências e aumenta sua resposta capacitiva. Esta interpretação é corroborada pelo aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão nas regiões de altas e médias frequências, confirmando a maior dificuldade para passagem da corrente, o efeito de cada uma das variáveis de estudo será discutido com mais detalhe nos itens seguintes. Entretanto, a queda progressiva do módulo da impedância BF, para algumas amostras, mostra que esta selagem parcial não é capaz de impedir a penetração de espécies agressivas até a interface, dando início ao processo corrosivo.

Figura 5.17 - Diagramas de Bode:(a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS), em solução de NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



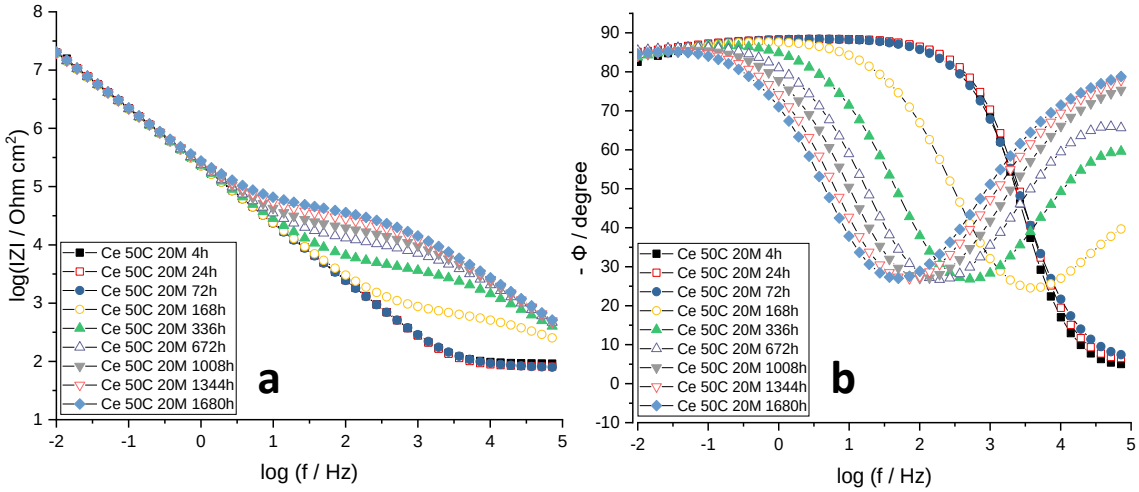
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.18 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento HW 50C 20M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



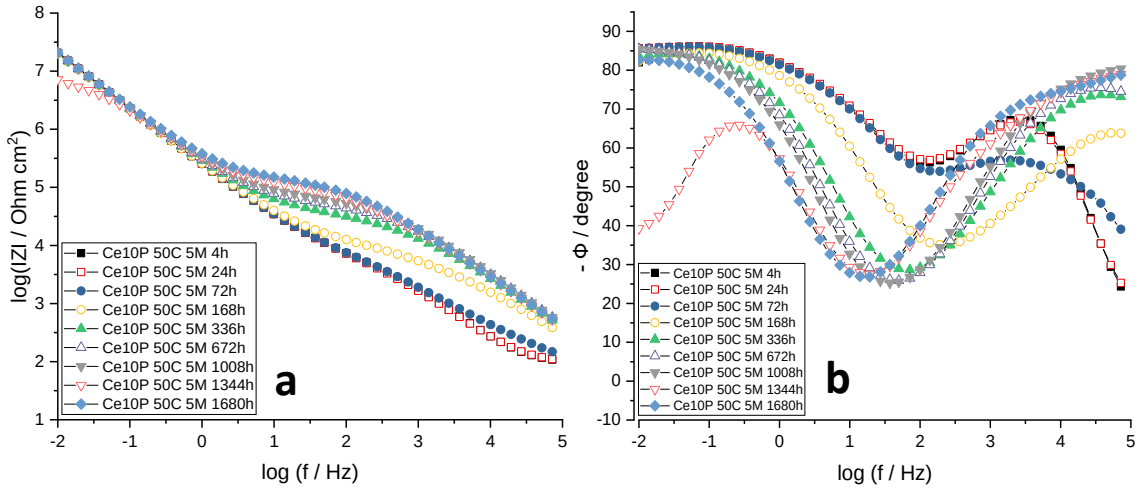
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.19 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce 50C 20M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



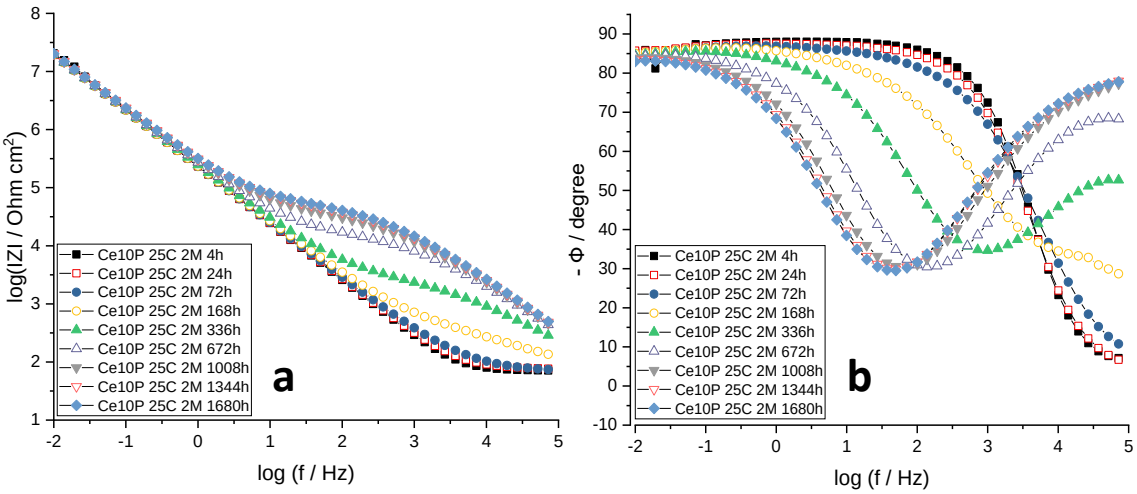
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.20 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 50C 5M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



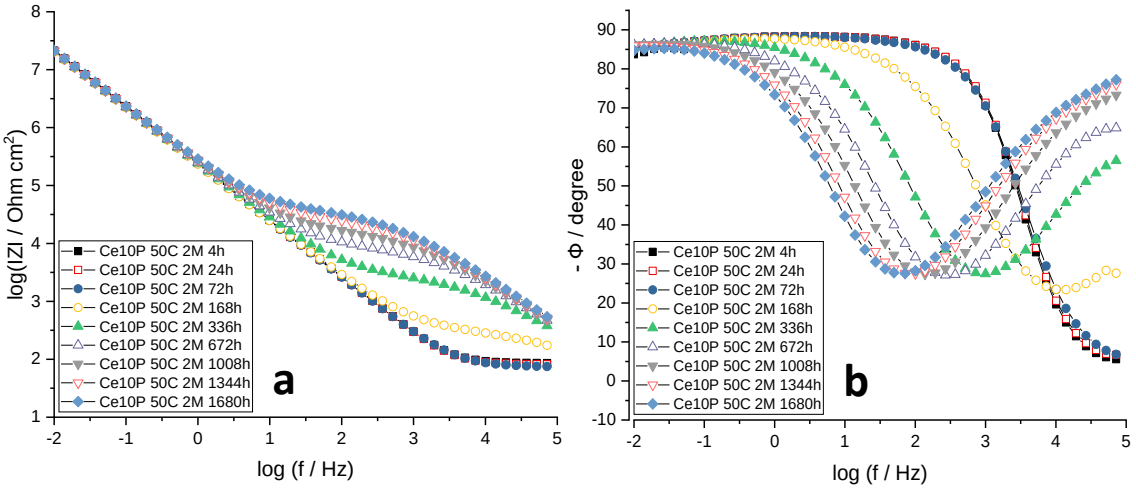
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.21 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 25C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



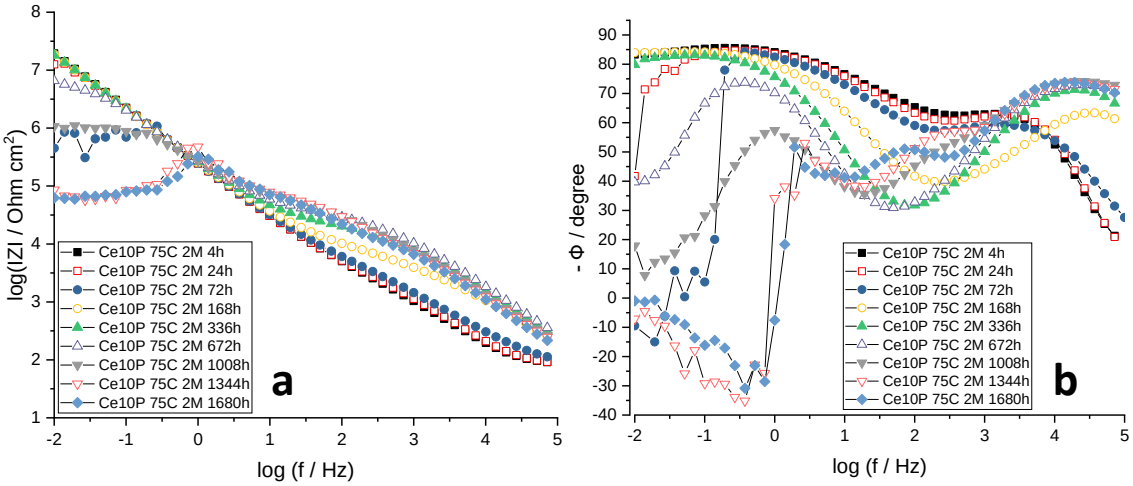
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.22 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 50C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



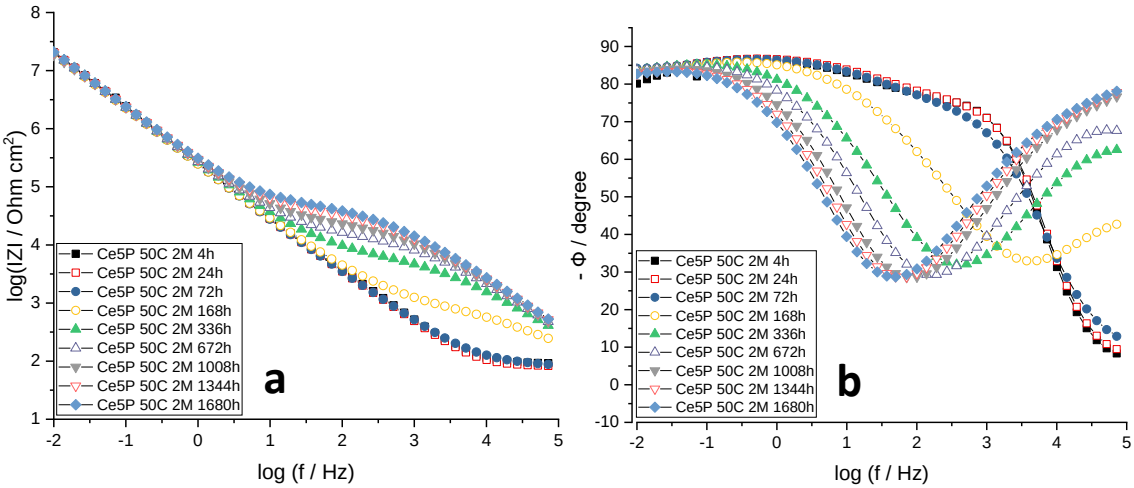
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.23 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce10P 75C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.24 - Diagramas de Bode: (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase, para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com pós-tratamento Ce5P 50C 2M, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (diagramas de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (diagramas de 1008 até 1680).

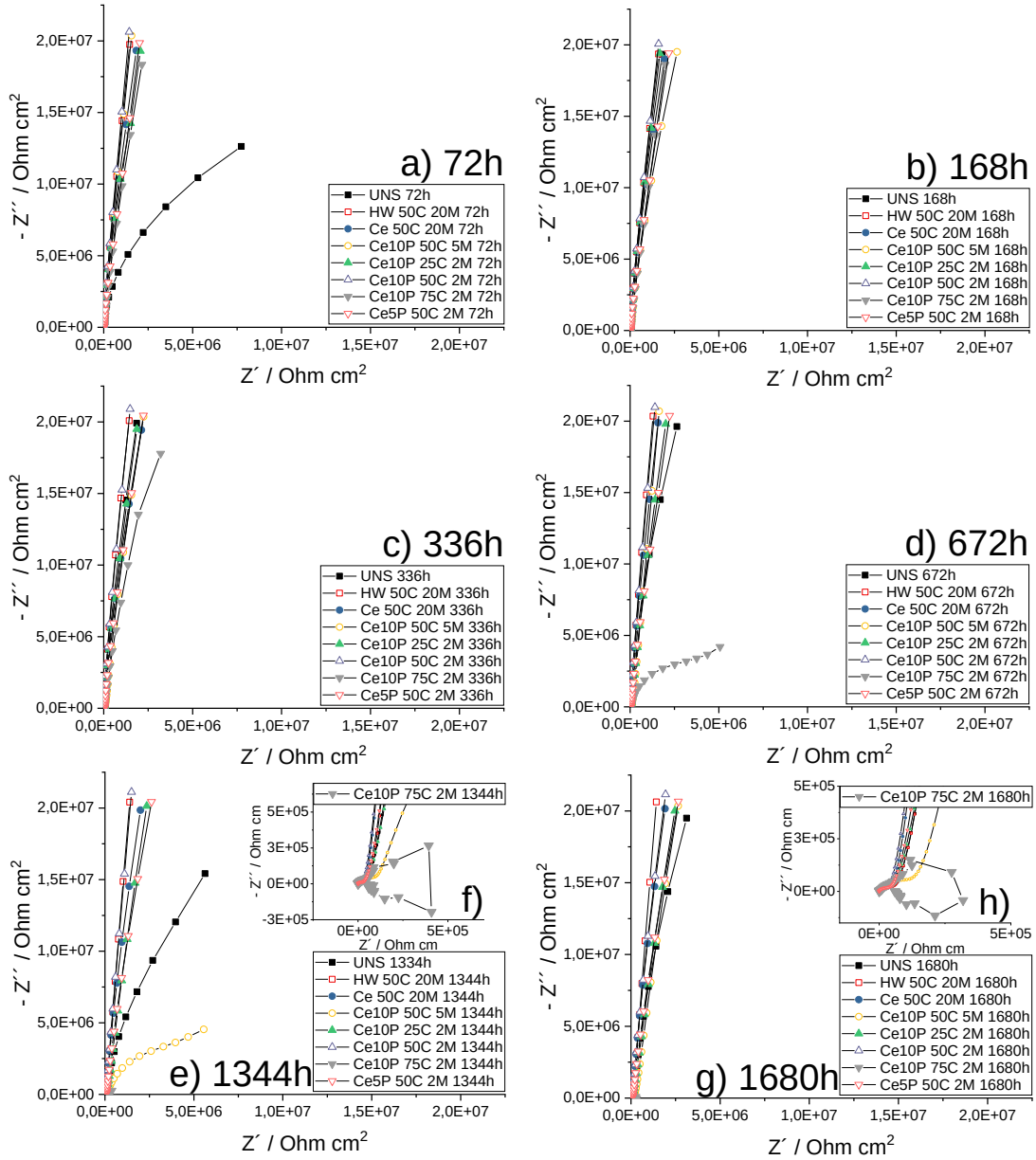


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.25 é apresentada a comparação entre os diagramas de Nyquist para a liga 2024-T3 anodizada em TSA sem e com os diferentes pós-tratamento para tempos de imersão selecionados em NaCl (0,1 M Figuras 5.25 (a), (b), (c) e (d), 0,5 M Figuras 5.25 (e) e (f)). Pode-se observar que a maioria das amostras apresentou

comportamento estável e bastante semelhante durante todo o ensaio. A amostra sem pós-tratamento (UNS) apresentou comportamento menos estável e quedas nos valores de impedância para 72h (Figura 5.25 (a)) e 1344h (Figura 5.25 (e)). A amostra com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M apresentou uma diminuição progressiva nos valores de impedância real e imaginária (Figuras 5.25 (d), (f) e (h)), mostrando que a camada anodizada é deteriorada nesta condição de pós-tratamento, como mostrado na Figura 5.23.

Figura 5.25 - Diagramas de Nyquist para a liga 2024 -T3 clad anodizada em TSA e com os diferentes pós-tratamento, em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas ((a) 72h, (b) 168h, (c) 336h, (d) 672h), 0,5M 5-10 semanas ((e), (f) 1344h; (g), (h) 1680h).



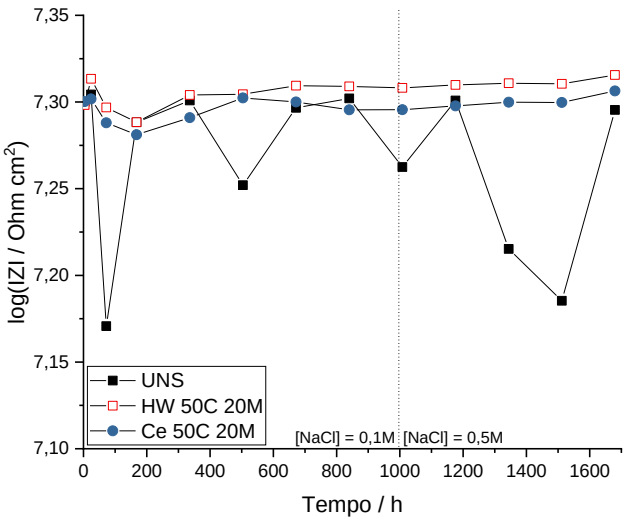
Fonte: Próprio autor.

5.4.2 Evolução do módulo da impedância em baixas frequências em função do tempo de imersão para os diferentes pós-tratamentos

O valor do módulo da impedância em baixas frequências (BF) pode ser diretamente relacionado à resistência à corrosão efetiva do sistema e à capacidade protetora da camada de óxido (BRAVO-ANAGUA e AOKI (2016), CARANGELO et al. (2016), COSTENARO et al. (2017), DECROLY e PETITJEAN (2005)). Assim, quanto maior o valor do módulo de impedância em BF, melhor a proteção contra a corrosão oferecida pelo pós-tratamento.

Nas figuras de 5.26 a 5.30 são apresentados a variação do módulo de impedância BF (0,01 Hz) em função do tempo de ensaio em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (gráficos de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (gráficos de 1008 até 1680). para as diferentes amostras. Como pode-se observar na Figura 5.26, as amostras com os pós-tratamentos com tempos de imersão de 20 minutos em água a 50°C sem e com a adição de 50 mM de nitrato de cério (HW 50C 20M e Ce 50C 20M) apresentaram comportamentos similares, com módulos de impedância BF mais estáveis quando comparadas à amostra UNS. Os módulos de impedância para as amostras pós-tratadas a 50º C foram bastante próximos, indicando que a adição de $Ce(NO_3)_3$ à água deionizada não provoca efeitos na camada.

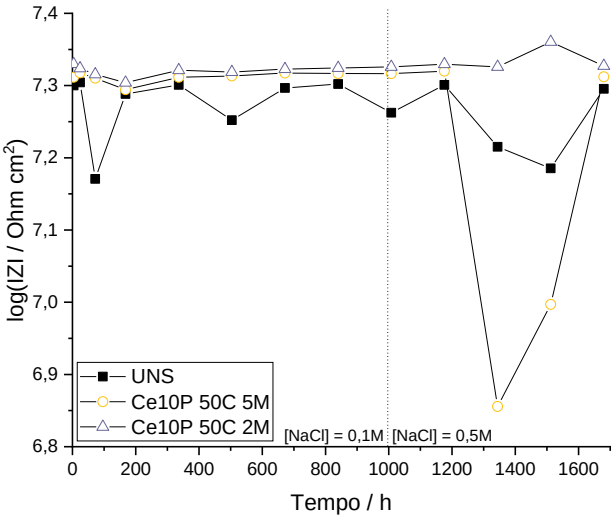
Figura 5.26 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da adição de Ce no banho de pós-tratamento.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.27 apresenta a evolução do módulo de impedância para as amostras sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos em solução de 50 mM de nitrato de cério contendo 10% vol. de H_2O_2 a 50°C por 5 minutos (Ce10P 50C 5M) e 2 minutos de imersão (Ce10P 50C 2M). As amostras pós-tratadas apresentaram módulos de impedância similares e ligeiramente superiores à amostra UNS, até aproximadamente 1200h de ensaio. Porém, para tempos maiores de imersão os módulos de impedância das amostras UNS e Ce10P 50C 5M apresentaram oscilações até o final do ensaio, sendo estes maiores para esta última, indicando um possível efeito deletério do excesso de tempo de tratamento na solução contendo íons de Ce e peróxido, como reportado por PRADA RAMIREZ et al. (2019) para amostras pós-tratadas em solução com a mesma composição até 20 minutos, as quais apresentam comportamentos eletroquímicos muito piores comparadas com amostras pós-tratadas por períodos mais curtos. No geral a Figura 5.27 mostra que a amostra Ce10P 50C 2M apresenta comportamento mais estável e módulo de impedância superior durante todo o período de ensaio.

Figura 5.27 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito do tempo de pós-tratamento em solução contendo íons de Ce e peróxido.



Fonte: Próprio autor.

A variação dos módulos de impedância BF para as amostras pós-tratadas em banhos com Ce e peróxido, com o mesmo tempo de imersão (2 min) e diferentes temperaturas, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce10P 75C 2M, comparada com a

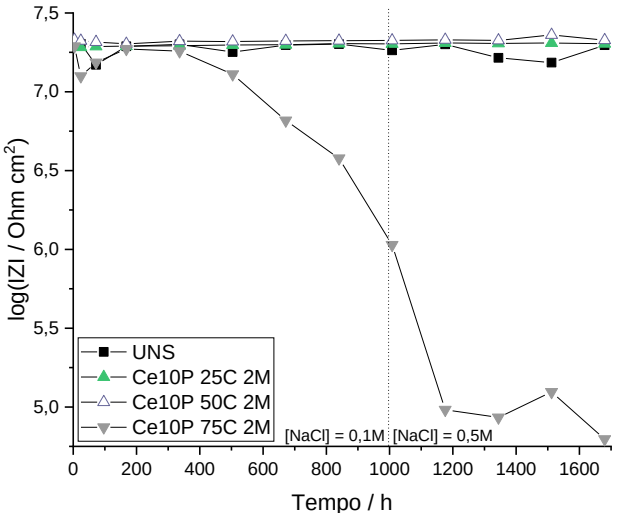
amostra UNS é apresentada na Figura 5.28. Durante todo o período a amostra Ce10P 75C 2M apresentou comportamento mais instável, com queda acentuada e contínua do módulo de impedância para tempos de ensaio superiores a 336 h, indicando uma influência negativa do aumento da temperatura nas propriedades protetoras da camada anodizada. O forte efeito do aumento da temperatura nas características superficiais da camada anodizada já havia sido evidenciado nos capítulos 5.3 e 5.4. Este fato pode estar relacionado com a dissolução da camada de anodização no banho de pós-tratamento (pH de 3,08). Como mencionado por LIN et al. (2012) e GORDOVSKAYA et al. (2014) o primeiro passo na formação de camadas de conversão de Ce sobre ligas de alumínio anodizado consiste na dissolução da camada de anodização dentro da solução contendo íons de Ce com pH>2 de acordo com a reação mostrada na Eq. 7, que pode estar sendo potencializado pelo aumento da temperatura.

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3H_2O \qquad \text{(Eq. 7)}$$

O segundo passo da formação do filme consiste na precipitação de óxido de Ce na superfície e no interior da camada de anodização devido ao aumento local de pH (LIN et al. (2012), GORDOVSKAYA et al. (2014)). Durante todo o período de teste as amostras Ce10P 50C 2M e Ce10P 25C 2M apresentaram comportamentos mais estáveis e módulos de impedância BF similares, com uma pequena diferenciação entre elas nos ensaios realizados após 1344h e 1680h, nos quais o módulo da impedância foi ligeiramente superior para a amostra pós-tratada a 50º C.

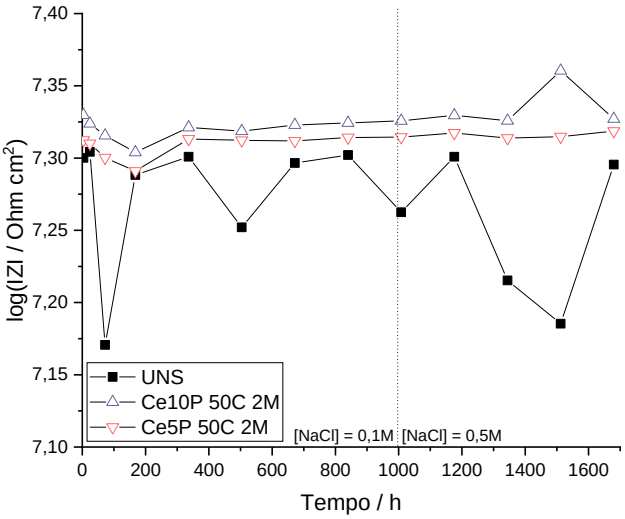
As amostras pós-tratadas a 50°C por 2 minutos em banhos contendo 50mM de nitrato de cério e 10% vol. H_2O_2 (Ce10P 50C 2M) e 5% vol. H_2O_2 (Ce5P 50C 2M), Figura 5.29, apresentaram comportamentos similares, com módulos de impedância em BF maiores e mais estáveis em comparação com a amostra UNS. Entretanto a amostra Ce10P 50C 2M apresentou módulo de impedância ligeiramente superior durante todo o período de ensaio.

Figura 5.28 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da temperatura em banho de pós-tratamento contendo íons de Ce e peróxido.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.29 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) para diferentes tempos de ensaios. Efeito da porcentagem de H_2O_2 no banho de pós-tratamento.

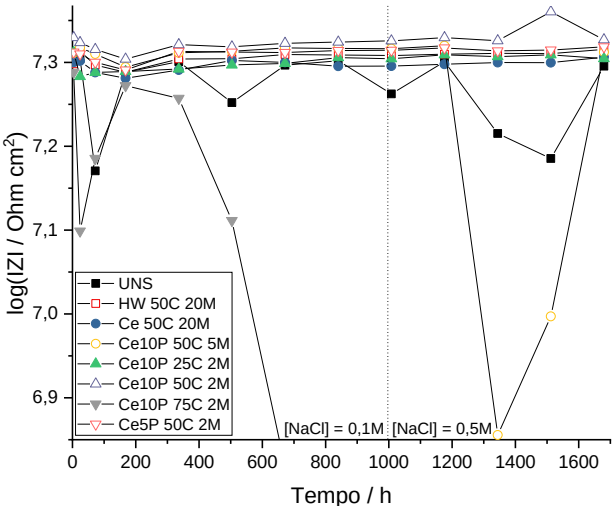


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.30 é apresentada a comparação entre os valores de módulo de impedância a 0,01 Hz para todas as amostras estudadas. As amostras com os comportamentos mais desfavoráveis foram as pós-tratadas nos banhos Ce10P 75C 2M (75 °C), Ce10P 50C 5M, respectivamente, com maior temperatura e maior tempo

de imersão em soluções contendo peróxido, e a amostra UNS. Por outro lado, as demais amostras apresentaram evolução semelhante do módulo de impedância BF, apesar das pequenas diferenças destacadas nos parágrafos anteriores. No geral a amostra Ce10P 50C 2M apresentou módulo de impedância BF ligeiramente superior às demais e maior estabilidade.

Figura 5.30 - Comparação dos módulos de impedância em baixa frequência (0,01 Hz) em função do tempo de ensaio para todas as amostras estudadas.



Fonte: Próprio autor.

5.4.3 Ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância para amostras da liga Al 2024-T3 anodizadas em TSA com e sem pós-tratamento

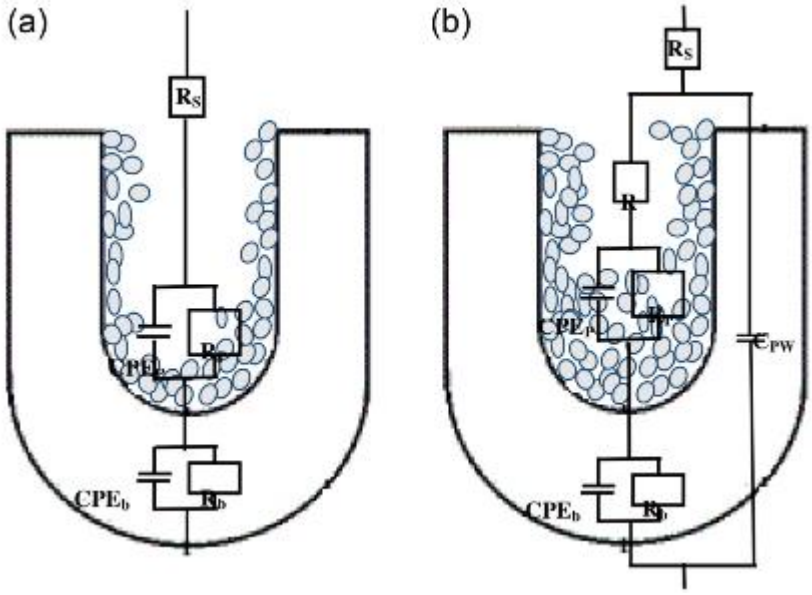
Por meio do ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes (CEs) é possível caracterizar a evolução da resistência à corrosão da interface associando-a a variações de processos físicos ou físico-químicos ocorrendo na interface. O procedimento também resulta em valores mais exatos para os diferentes parâmetros, permitindo uma avaliação quantitativa mais efetiva da variação da impedância em função dos parâmetros estudados, associando-a à deterioração de propriedades específicas da interface em estudo (HITZIG et al.,1986).

Na Figura 5.31 são apresentados os modelos físicos e CEs utilizados para ajustar os diagramas de impedância obtidos em amostras de alumínio anodizadas parcialmente seladas (CAPELOSSI et al., 2014). Nos circuitos, Rs representa a

resistência do eletrólito, CPEp e Rp, a capacitância e resistência dos produtos precipitados no interior dos poros, respectivamente, CPEb e Rb a capacitância e resistência da camada barreira, e R a resistência oferecida por uma camada de produtos de corrosão precipitada após tempos relativamente longos de ensaio. Para esta última condição, pode haver deterioração das propriedades da camada porosa, e a resposta capacitiva deste componente (C_{PW}) pode vir a estar presente, como representado no modelo físico. Nos ajustes, frequentemente, as capacitâncias são substituídas por elementos em fase constante (*Constant Phase Element*-CPE) para levar em consideração a não homogeneidade do sistema (MORALES et al., 2010), a impedância dos CPE é expressa em termos dos parâmetros α e Q, apresentados na equação (8).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}Q} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Figura 5.31 - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar o comportamento EIS de camadas de anodização parcialmente seladas (a) períodos iniciais de ensaio e (b) após precipitação de grandes quantidades de produtos no interior dos poros.

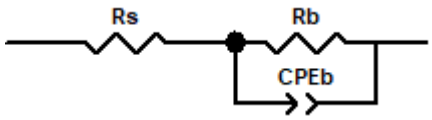
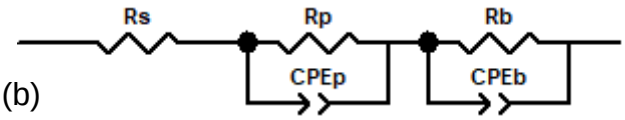
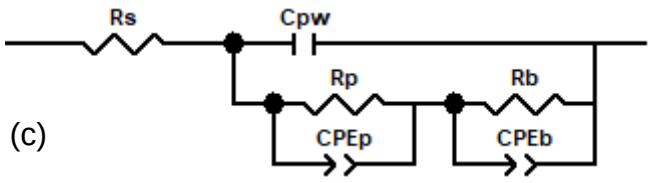


Fonte: CAPELOSSI et al. (2014).

A Figura 5.32 apresenta os CEs propostos para o ajuste dos diagramas de EIS em solução NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008

até 1680). O CE (a) foi utilizado para ajustar os diagramas de 4 até 72 horas da maioria das amostras estudadas. No modelo físico considera-se a natureza aberta dos poros não selados, sem a precipitação importante de produtos de corrosão em seu interior. Deste modo, além de Rs (sempre presente), tem-se apenas a resposta da camada barreira (Rb e CPEb). O circuito (b) foi empregado para o ajuste dos diagramas obtidos após 168 horas, e considera a precipitação no interior dos poros (CPEp e Rp), promovendo uma selagem parcial. Para esta condição tem-se o aparecimento de uma constante de tempo em altas frequências, e que representa o efeito destes produtos na passagem da corrente. O CE da figura (c), usado para os dados de 336 até 1680 horas, leva em conta a deterioração das propriedades da camada porosa e um aumento do parâmetro Rp, impondo uma dificuldade adicional para a corrente passar através dos poros e o aparecimento da capacitância da parede dos poros (Cpw).

Figura 5.32 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos resultados de EIS das amostras imersas na solução de NaCl: 0,1M 0-5 semanas (período de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (período de 1008 até 1680). Na segunda coluna estão discriminados os tempos de imersão para os quais os circuitos foram utilizados e os respectivos pós-tratamentos.

<table>
<tr><td rowspan="2">(a) 
</td><td colspan="2">4 – 72h</td></tr>
<tr><td colspan="2">UNS, HW 50C 20M, CE 50C 20M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce5P 50C 2M</td></tr>
<tr><td rowspan="2">(b) 
</td><td>168h</td><td>4 – 72h</td></tr>
<tr><td>UNS, HW 50C 20M, CE 50C 20M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce5P 50C 2M</td><td>Ce10P 50C 5M, Ce10P 75C 2M</td></tr>
<tr><td rowspan="2">(c) 
</td><td>336 – 1680h</td><td>168 – 1680h</td></tr>
<tr><td>UNS, HW 50C 20M, CE 50C 20M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce5P 50C 2M</td><td>Ce10P 50C 5M, Ce10P 75C 2M</td></tr>
</table>

Fonte: Próprio autor.

Nas Tabelas 5.1 a 5.3 são apresentados os valores dos parâmetros dos CEs da figura 5.32 utilizados para ajustar os diagramas de EIS apresentados no item 5.4 para as amostras com as condições UNS (Tabela 5.1), Ce10P 50C 5M (Tabela 5.2) e

Ce10P 50C 2M (Tabela 5.3), as demais condições apresentaram comportamentos similares a estes, e, portanto, não terão todos os valores ajustados apresentados. A evolução dos parâmetros mais relevantes para todas as condições de estudo em função do tempo sob a forma gráfica está apresentada nas Figuras 5.33 e 5.34.

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 observa-se que o valor da resistência do eletrólito é de aproximadamente 30 Ω.cm^2 até 672h, porém depois de 1008h este valor diminuiu para aproximadamente 15 Ω.cm^2, devido ao aumento da concentração do eletrólito de 0,1M para 0,5M de NaCl. Por sua vez, o valor da capacitância da camada porosa para a amostra UNS é da ordem de 2,5x10^{-9} F.cm^{-2}. Considerando que esta camada se comporta quase como um capacitor perfeito, e atribuindo à camada de óxido de alumínio uma constante dielétrica (Ɛ) de 10 (HITZIG et al. (1984), GONZALEZ et al. (1999)), e sabendo que a permissividade do vácuo (Ɛ°) é uma constante igual a 8,854×10^{-14} F.cm^{-1}, usando a equação (9), determina-se uma espessura de camada porosa (d) de 3,5 µm, o que é absolutamente compatível com os valores determinados por MEV apresentados na Figura 5.4(b), considerando-se que, após longo período de imersão, as propriedades da camada podem ter se deteriorado.

$$C = \frac{\varepsilon.\varepsilon^{\circ}}{d} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Os valores de “n” (expoente) determinados para o elemento de fase constante associado aos produtos precipitados no interior dos poros foram próximos a 0,5, estando de acordo com a literatura (BOISIER et al. (2008), CAPELOSSI et al. (2014), COSTENARO et al. (2016), YANG et al. (2017)). Em ajuste de diagramas de impedância com CEs, tais valores de expoente são normalmente associados a processos difusivos (MORALES et al., 2010). Entretanto, em se tratando de camadas de anodização porosas sobre o alumínio, tais valores são associados na literatura a um modelo de linha de transmissão associado à natureza porosa dos precipitados no interior dos poros (HOAR e WOOD (1962), BOISIER et al. (2008), COSTENARO et al. (2017)). Porém, o modelo de linha de transmissão é adequado para representar a resposta de EIS de uma camada de óxido condutor (HIRSCHORN et al. (2010), ORAZEM e TRIBOLLET (2017)), o que não é o caso da camada porosa do alumínio que é altamente resistiva. Portanto, é provável que o expoente “n” esteja relacionado a uma distribuição vertical de constantes de tempo, como sugerido por PRADA RAMIREZ et al. (2019). Como os poros são apenas parcialmente selados durante os

processos de corrosão, a corrente experimentaria diferentes valores de constantes dielétricas devido à heterogeneidade da composição e geometria dos produtos precipitados ao longo da extensão do poro antes de atingir o substrato no fundo dos poros. (PRADA RAMIREZ et al. (2019)).

Tabela 5.1 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra UNS em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	80,6					1,1E+08	7,1E-07	0,98
24	114,6					1,8E+08	7,2E-07	0,98
72	103,5					2,8E+07	7,6E-07	0,97
168	31,4		2,7E+02	1,2E-05	0,54	1,4E+08	2,3E-06	0,96
336	79,7	2,7E-09	9,4E+03	2,9E-06	0,43	1,6E+08	7,1E-07	0,96
672	106,1	2,7E-09	3,4E+04	1,3E-06	0,45	1,7E+08	6,9E-07	0,95
1008	55,1	2,8E-09	4,2E+04	6,1E-07	0,50	1,8E+08	7,0E-07	0,92
1344	27,1	2,2E-09	5,9E+04	2,6E-07	0,60	8,3E+07	6,8E-07	0,91
1680	52,6	2,1E-09	8,2E+04	2,4E-07	0,62	9,1E+07	6,6E-07	0,93

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.2 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 50C 5M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	82,2		7,8E+03	6,7E-07	0,85	1,1E+08	6,7E-07	0,94
24	82,0		7,9E+03	7,9E-07	0,79	1,7E+08	6,7E-07	0,94
72	55,2		1,3E+04	2,3E-06	0,64	1,7E+08	6,8E-07	0,95
168	76,7	4,9E-09	2,7E+04	3,7E-06	0,42	1,2E+08	6,9E-07	0,94
336	83,6	4,0E-09	6,0E+04	9,0E-07	0,46	1,6E+08	6,5E-07	0,94
672	95,5	3,7E-09	7,8E+04	5,3E-07	0,47	2,0E+08	6,4E-07	0,93
1008	43,9	3,6E-09	9,5E+04	4,1E-07	0,48	1,9E+08	6,4E-07	0,93
1344	49,0	3,3E-09	1,1E+05	1,5E-07	0,63	1,0E+07	7,2E-07	0,84
1680	42,4	3,3E-09	1,6E+05	1,3E-07	0,63	1,1E+08	6,1E-07	0,92

Fonte: Próprio autor.

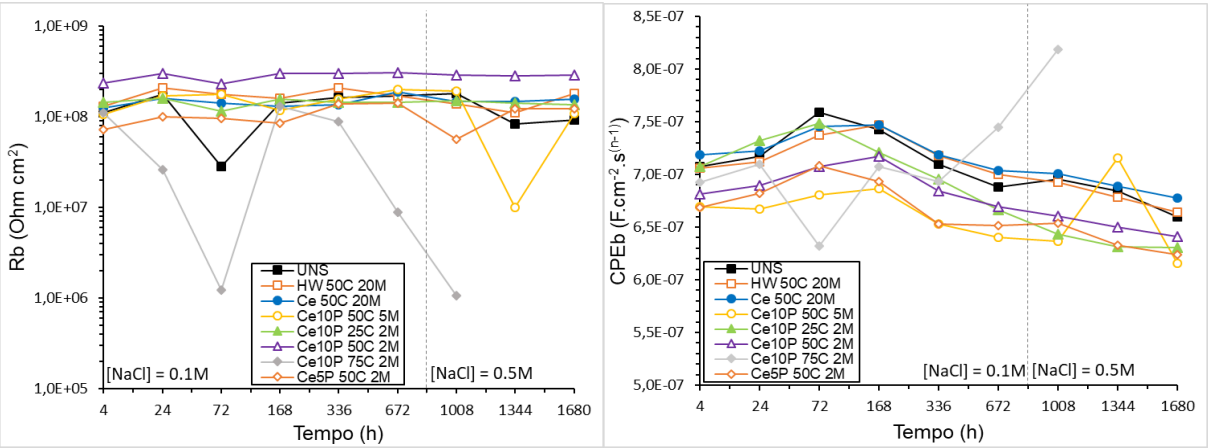
Tabela 5.3 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 50C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	86,4					2,4E+08	6,8E-07	0,98
24	82,4					3,0E+08	6,9E-07	0,98
72	77,8					2,3E+08	7,1E-07	0,97
168	33,5		5,3E+02	2,5E-05	0,42	3,0E+08	7,2E-07	0,97
336	53,1	3,8E-09	4,6E+03	5,0E-06	0,43	3,0E+08	6,8E-07	0,96
672	80,4	3,9E-09	1,3E+04	2,0E-06	0,45	3,0E+08	6,7E-07	0,95
1008	48,7	4,1E-09	2,5E+04	1,4E-06	0,45	2,9E+08	6,6E-07	0,95
1344	32,4	3,6E-09	3,8E+04	7,1E-07	0,50	2,8E+08	6,5E-07	0,94
1680	32,4	3,5E-09	5,0E+04	5,3E-07	0,52	2,8E+08	6,4E-07	0,94

Fonte: Próprio autor.

A variação dos parâmetros relacionados à camada barreira (resistência e capacitância Rb e CPEb) em função do tempo de imersão é apresentada na Figura 5.33. Observou-se maiores valores de Rb (Figura 5.33(a)) para as amostras HW 50C 20M e Ce10P 50C 2M durante todo o tempo de ensaio, indicando melhores propriedades de proteção das amostras com o pós-tratamento em comparação com as amostras somente anodizadas (UNS). Entretanto, para a amostra Ce10P 75C 2M houve uma queda significativa deste parâmetro com o tempo de ensaio de até duas ordens de grandeza, indicando deterioração da camada barreira durante a imersão. No que concerne aos valores do elemento de fase constante (CEPb), estes aumentaram levemente nos primeiros tempos de ensaio e foram ligeiramente maiores para a amostra UNS para 72h de imersão, indicando maior hidratação e/ou espessura ligeiramente menor para a camada barreira. Porém para tempos maiores de ensaio quase todas as amostras apresentaram quedas nos valores do CEPb; já para a amostra Ce10P 75C 2M estes valores aumentaram a partir das 336h devido à deterioração anteriormente mencionada. Utilizando o valor determinado para este parâmetro após 4 horas de imersão para a amostra Ce10P 50C 2M ($6,8x10^{-7}$) e aplicando-se a equação (9), determina-se uma espessura de camada barreira de 13 nm, que concorda com os valores encontrados na literatura para camadas anodizadas (WADA et al. (1986), MARZOCCHI et al. (2007), LE COZ et al. (2010), CAPELOSSI et al. (2014), PRADA RAMIREZ et al. (2019)).

Figura 5.33 - Variação (a) da resistência da camada barreira (Rb) e (b) da capacitância da camada barreira (CPEb) para as amostras com os diferentes pós-tratamentos em função do tempo de imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). Valores obtidos a partir do ajuste dos resultados EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32.

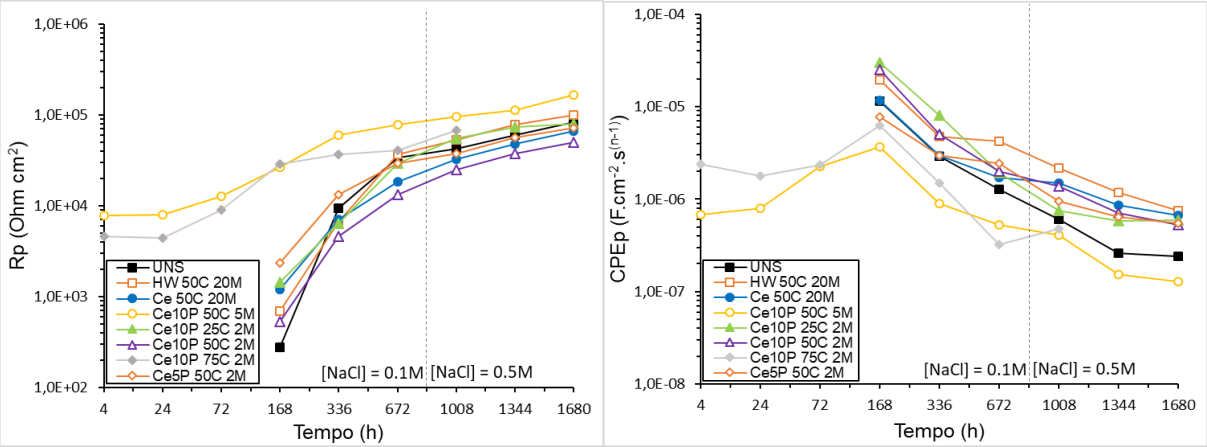


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.34 são apresentadas as variações em função do tempo de imersão dos parâmetros relacionados à precipitação de produtos de corrosão (auto selagem parcial) no interior dos poros da camada anodizada: Rp e CPEp das diferentes amostras em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680). Observou-se um comportamento similar para todas as amostras, com um decaimento nos valores de CPEp e aumento dos valores de Rp em função do tempo. Este comportamento está relacionado à auto selagem, que resulta em um fechamento progressivo dos poros com consequente aumento da dificuldade de passagem de corrente, e está de acordo com o aumento nos valores do módulo de impedância e o ângulo de fase na faixa de altas frequências observados nos resultados de EIS para todas as condições, discutidas no item anterior. O comportamento inverso entre os dois parâmetros está relacionado ao aumento espessura da camada precipitada, que aumenta a dificuldade para passagem de corrente (GONZÁLEZ et al. (1999), PRADA RAMIREZ et al. (2019)). As amostras Ce10P 50C 5M e Ce10P 75C 2M apresentaram os maiores valores de Rp assim como os menores valores de CPEp durante todo o tempo de ensaio, o que indica maior precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros. Os resultados de caracterização superficial da seção 5.3 mostraram que as amostras Ce10P 50C 5M e Ce10P 75C 2M apresentaram uma maior quantidade de precipitados de Ce que as amostras Ce10P 50C 2M. PRADA RAMIREZ et al.

(2019) também verificaram que o pós-tratamento durante 20 minutos de uma liga de Al clad anodizada em TSA em solução contendo 50 mM de $CeNO_3$ e 10% H_2O_2 a 50º C provocou uma intensa precipitação de Ce na superfície. Tanto no presente trabalho como no de PRADA RAMIREZ et al. (2019) o desempenho nos ensaios de impedância foi superior para amostras Ce10P 50C 2M, indicando que uma interação muito intensa da camada anodizada com a solução de pós-tratamento contendo íons de Ce e peróxido, caracterizada por longos períodos de tratamento ou altas temperaturas, prejudica seu desempenho.

Figura 5.34 - Variação (a) da resistência (Rp) e (b) da capacitância dos poros (CPEp) em função do tempo de imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680) para as amostras com os diferentes pós-tratamentos. Valores obtidos a partir do ajuste dos resultados EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados neste item mostraram que o ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes permitiu diferenciar melhor o desempenho e evolução das amostras tratadas com os diferentes procedimentos propostos quando expostas a um meio agressivo (solução de NaCl). Além disso, também foi possível confirmar que a camada barreira é a verdadeira responsável pela proteção contra a corrosão, como proposto há mais de 30 anos por MANSFELD et al. (1988).

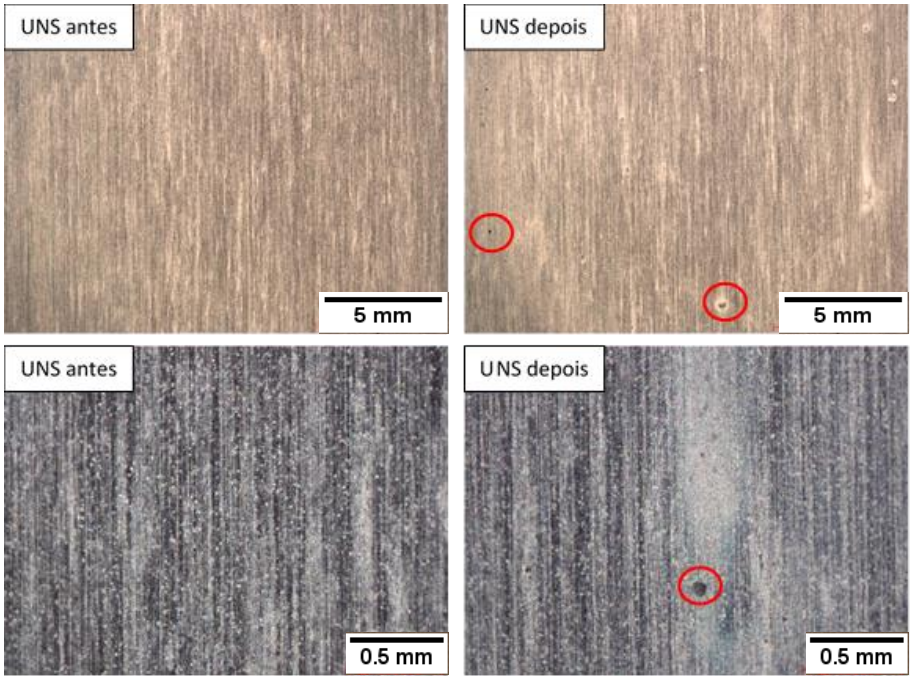
5.5 Análise fotográfica comparativa das superfícies das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA como preparadas e após o término dos ensaios de EIS

Nas Figuras 5.35 a 5.42 são apresentadas imagens fotográficas com diferentes aumentos , obtidas por meio de estéreo-microscopia ótica, da superfície das amostras sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos HW 50C 20M, Ce 50C 20M, Ce10P 50C 5M, Ce10P 25C 2M, Ce10P 50C 2M, Ce10P 75C 2M, Ce5P 50C 2M, respectivamente, como preparadas (antes) e depois do término dos ensaios de EIS em NaCl em um total de 1680h (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). Destaca-se que nenhuma das amostras sofreu corrosão generalizada, demonstrando as boas capacidades protetoras da camada anodizada quando produzida a partir de um substrato com microestrutura relativamente livre de impurezas (intermetálicos) e com matriz de alumínio relativamente pura, como é o caso da camada clad utilizada no presente estudo.

Da comparação entre as diferentes amostras observa-se uma forte perda de brilho para a amostra UNS (Figura 5.35), indicando intensa precipitação de produtos de corrosão. Além disso esta amostra apresentou a formação de numerosos pites (alguns pites selecionados estão circundados na respectiva Figura), sendo visíveis a olho desarmado.

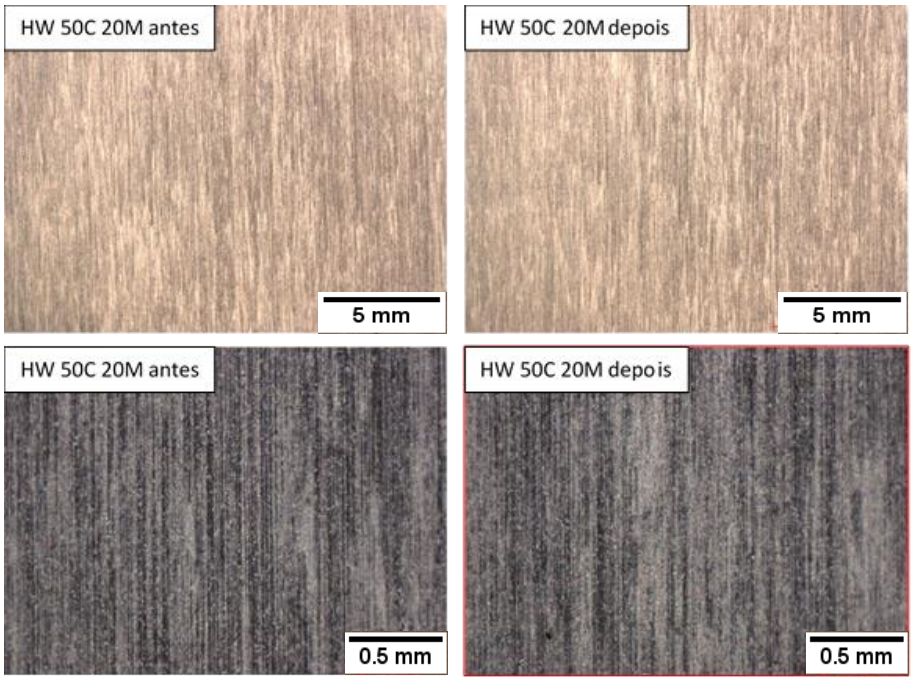
Para as amostras com os pós-tratamentos em água a 50°C durante 20 minutos sem (HW 50C 20M) (Figura 5.36) e com adição de 50 mM de nitrato de cério (Ce 50C 20M) (Figura 5.37) não foi possível observar corrosão localizada nas imagens, mas pôde-se constatar a perda de brilho das amostras após os ensaios de corrosão. A superfície da amostra pós-tratada por 5 minutos na solução de 50 mM com adição de 10% vol. de H_2O_2 (Ce10P 50C 5M) (Figura 5.38) também não apresentou corrosão localizada apreciável nas imagens fotográficas obtidas por estéreo-microscopia, o que demonstra que estes pós-tratamentos não afetam significativamente a resistência à corrosão das camadas de anodização como discutido no item anterior.

Figura 5.35 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA sem pós-tratamento (UNS) como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



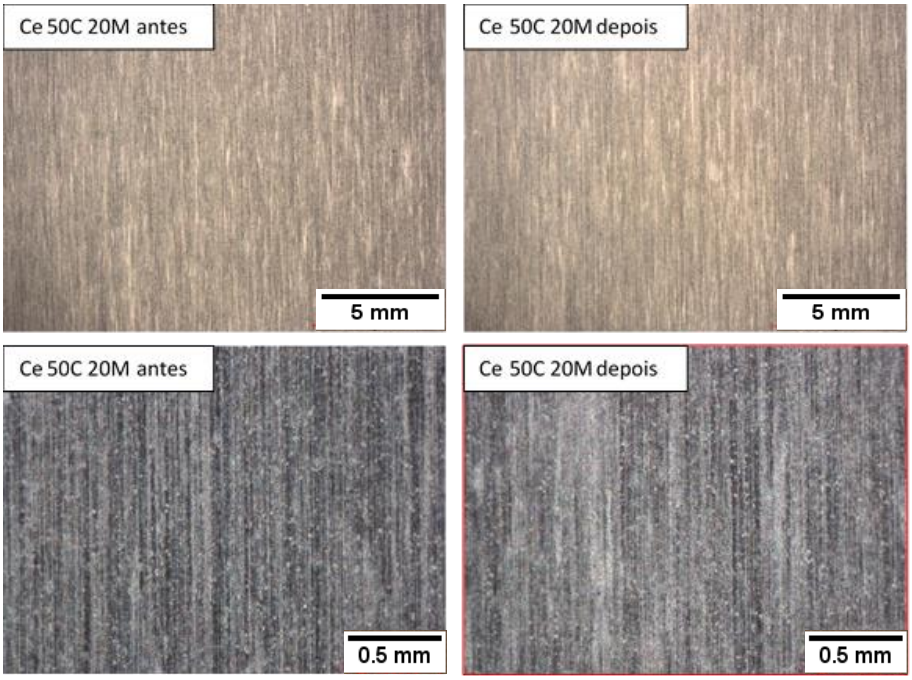
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.36 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento HW 50C 20M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



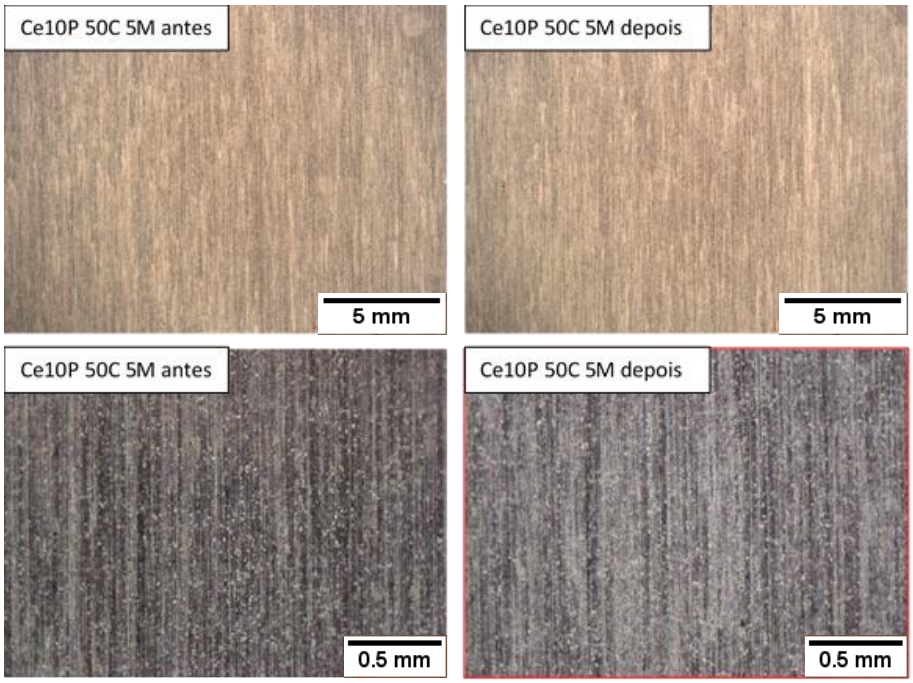
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.37 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce 50C 20M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor

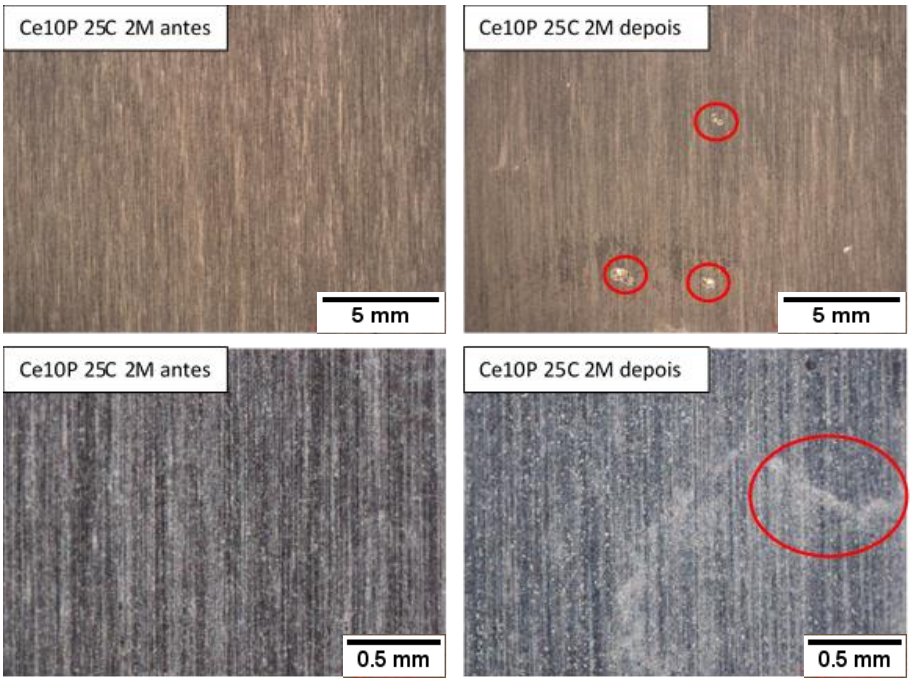
Figura 5.38 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor.

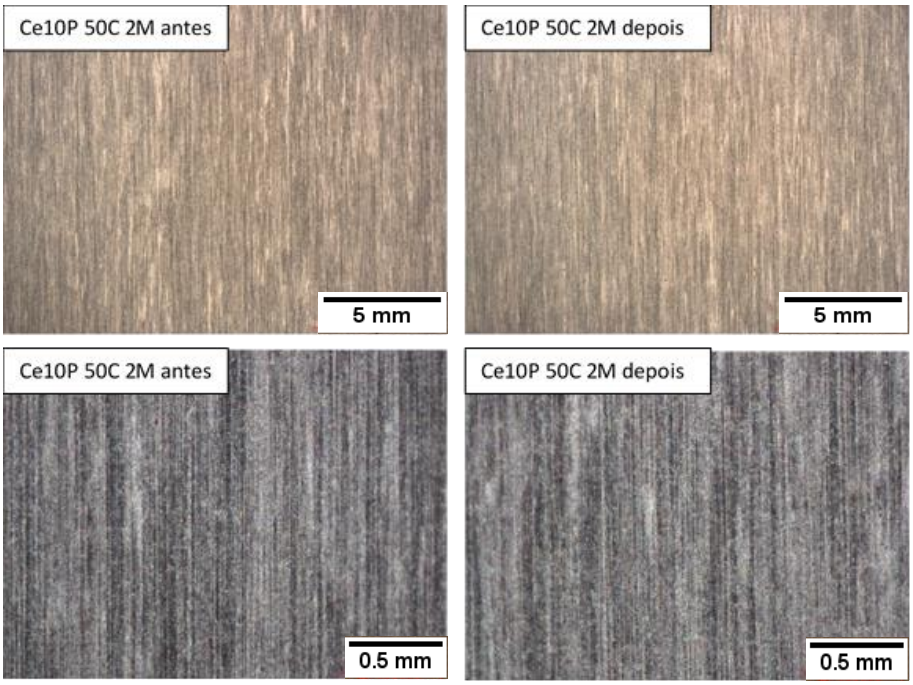
As amostras com os pós-tratamentos na solução de 50 mM de nitrato de cério com adição de 10% vol. de H_2O_2 imersas durante 2 minutos apresentaram comportamentos diferentes dependendo da temperatura da solução. A amostra pós-tratada a 25°C (Ce10P 25C 2M) (Figura 5.39) apresentou defeitos pequenos distribuídos aleatoriamente na superfície, enquanto aquela com o pós-tratamento realizado a 75°C (Ce10P 75C 2M) (Figura 5.41) apresentou grande quantidade de pites superficiais com maiores dimensões (alguns pites selecionados estão circundados na respectiva Figura), o que está diretamente relacionado com o comportamento eletroquímico e a queda nos valores de módulo de impedância BF e nos valores da resistência da camada apresentados nos itens anteriores. Já para a amostra Ce10P 50C 2M (Figura 5.40) não foi observada a formação de pites a olho desarmado, mas notou-se a diminuição no brilho superficial. Mesmo assim, a superfície destas amostras encontrava-se praticamente intacta, confirmando o comportamento mais estável e a melhor resistência à corrosão observados nos ensaios de EIS. Quando a concentração de H_2O_2 foi reduzida para 5% vol. mantendo-se a temperatura do banho em 50°C (Ce5P 50C 2M) (Figura 5.42) verificou-se a ausência de corrosão localizada, porém foi possível observar a diminuição do brilho superficial das amostras depois dos ensaios eletroquímicos e a presença de regiões brancas que podem estar relacionadas com a precipitação de produtos de corrosão, similar ao observado na Figura 5.39 para as amostras Ce10P 25C 2M.

Figura 5.39 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 25C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



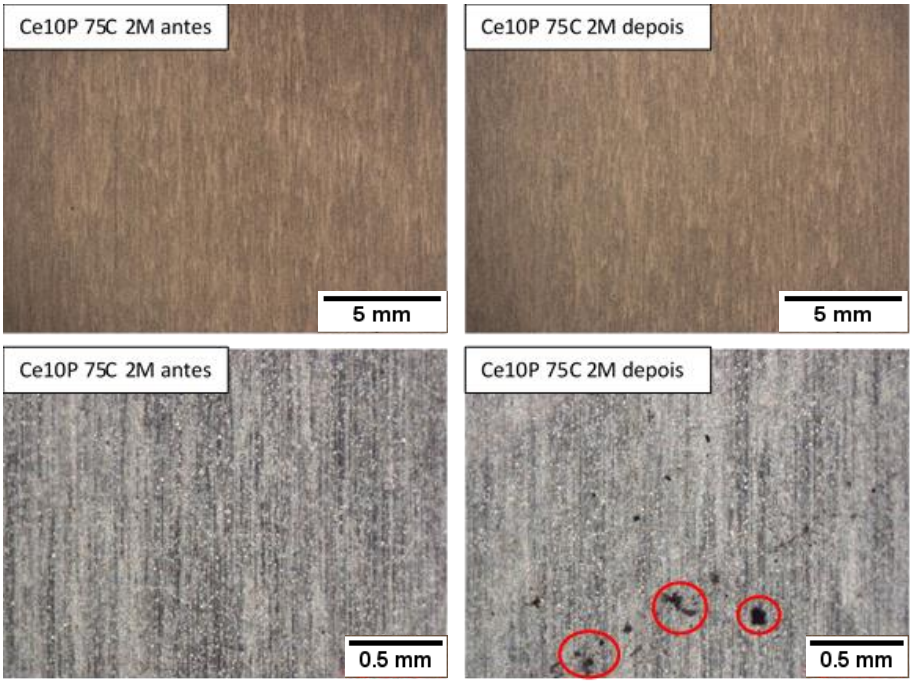
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.40 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



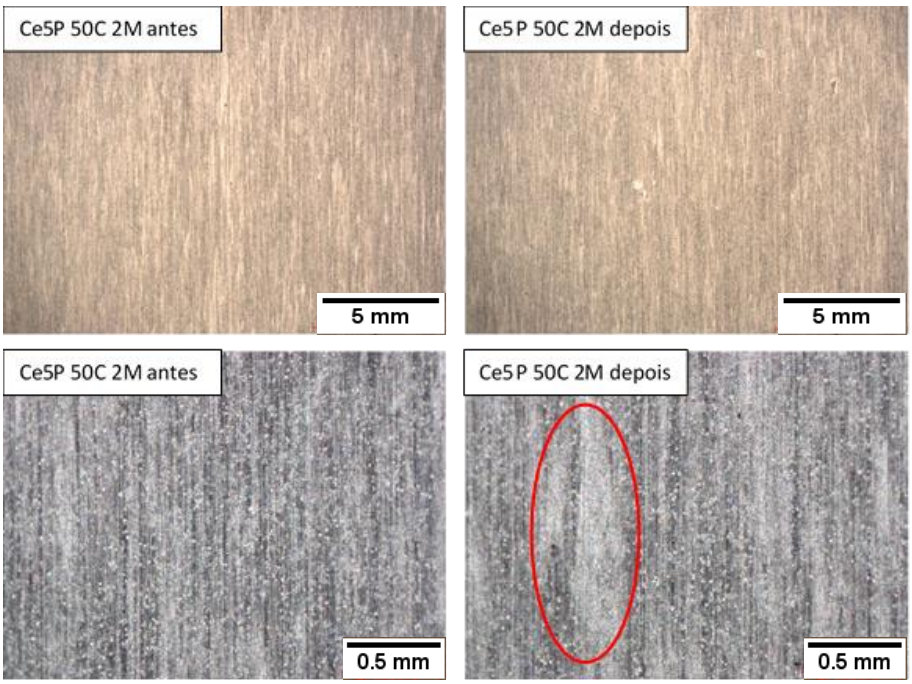
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.41 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.42 - Fotografias da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA com o pós-tratamento Ce5P 50C 2M como preparada (antes) e depois de imersão por 1680h em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor.

5.6 Análise por MEV-EDS das superfícies das amostras da liga 2024-T3 clad anodizada em TSA e pós-tratadas após o término dos ensaios de EIS

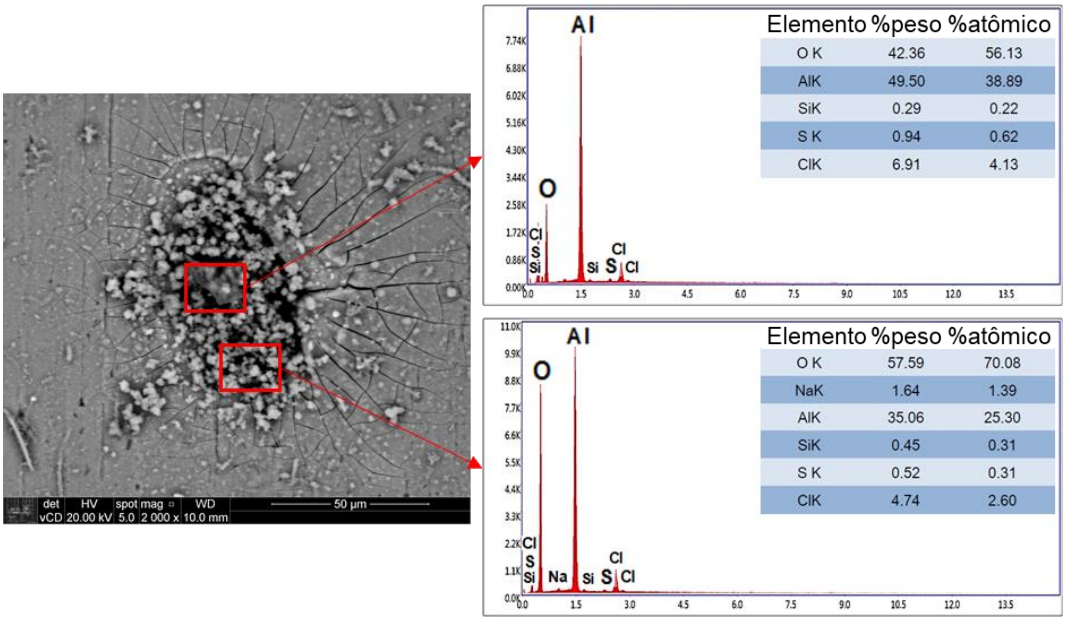
As Figuras 5.43 a 5.46 apresentam os resultados das análises MEV-EDS para as amostras sem pós-tratamento (UNS) e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M, Ce10P 50C 2M e Ce10P 75C 2M após a imersão em solução NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas). Na superfície da amostra UNS (Figura 5.43) foi observada a formação de uma camada homogênea de produtos de corrosão, e a presença de aglomerados destes produtos nas vizinhanças de defeitos pontuais na camada anodizada, que contêm silício, segundo mostrou a análise por EDS, assim como cloro e sódio provenientes do eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos.

A superfície da amostra Ce10P 50C 2M (Figura 5.45) não mostrou sinais de forte corrosão localizada. Além disso, apresenta a formação de precipitados globulares de óxido de cério, como pode-se constatar por meio da análise composicional da superfície por EDS, espalhados de forma aleatória na superfície e aglomerados perto de zonas ativas, como defeitos da camada, originadas, possivelmente, pela presença de partículas intermetálicas compostas de ferro e silício (BUCHHEIT (1995), BIRBILIS (2005)) como mostrou o EDS. Já para as amostras Ce10P 50C 5M (Figura 5.44) e Ce10P 75C 2M (Figura 5.46), pode-se apreciar maior quantidade de precipitados de óxidos de Ce com morfologias similares às encontradas na literatura para defeitos em camada de conversão de cério (UHART et al., 2016), apresentando-se em maiores tamanhos e quantidade para a amostra Ce10P 75C 2M (Figura 5.46), o que está relacionado com a diminuição dos ângulos de fase e módulo de impedância BF observados nos ensaios de EIS discutidos no item 5.2.2.

Para as amostras Ce10P 50C 2M e Ce10P 50C 5M foram observadas maiores quantidades de precipitados de óxido de cério na superfície depois da imersão em NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas) quando comparadas com a condição como produzida. Isto pode indicar que o cério fica armazenado na estrutura da camada de óxido e reage com a solução para posteriormente precipitar na superfície das amostras. Os resultados de MEV-EDS destas amostras também indicam a preferência das espécies de cério em precipitar em zonas ativas. Isto pode conferir propriedades de *self-healing*, explicando a diminuição e subsequente aumento do valor de módulo de impedância BF mostrado no item 5.4.2 para a amostra Ce10P 50C 5M, que pode ter sido ocasionado pela formação de defeitos na camada anodizada e

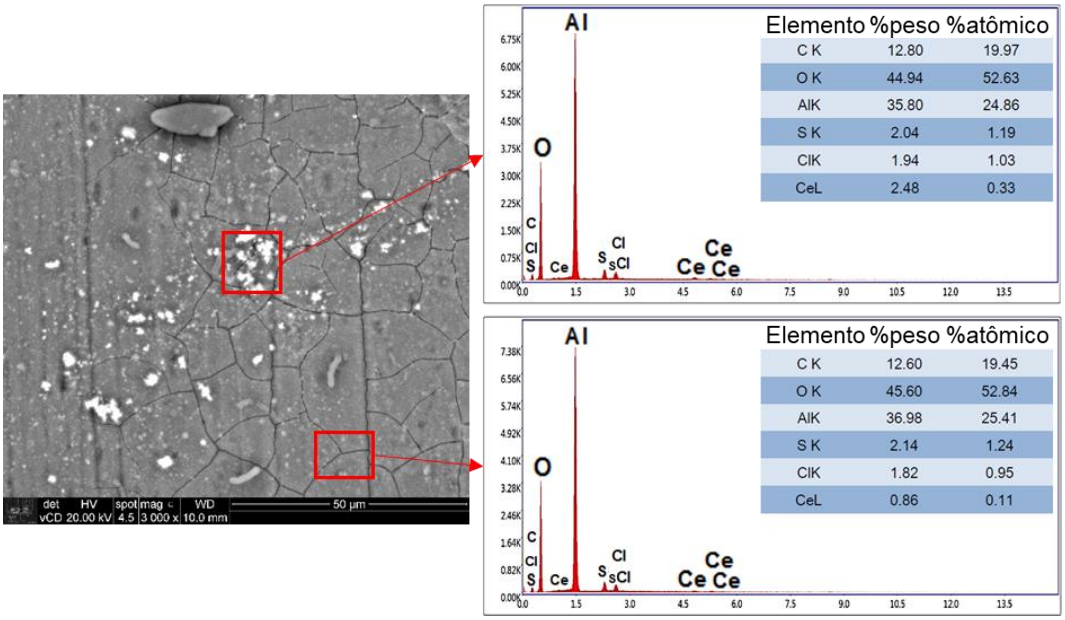
posterior precipitação de óxido de cério na região afetada, produzindo o aumento no valor da impedância.

Figura 5.43 - Micrografia por MEV com análises por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e sem pós-tratamento (UNS) após 1680h de imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



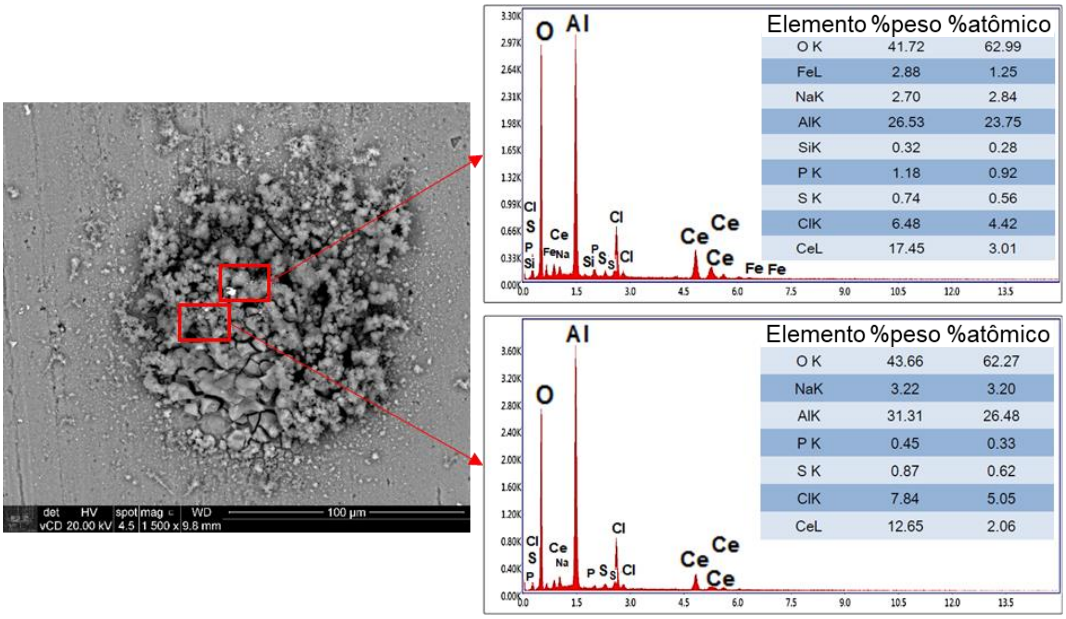
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.44 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M após 1680h de imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



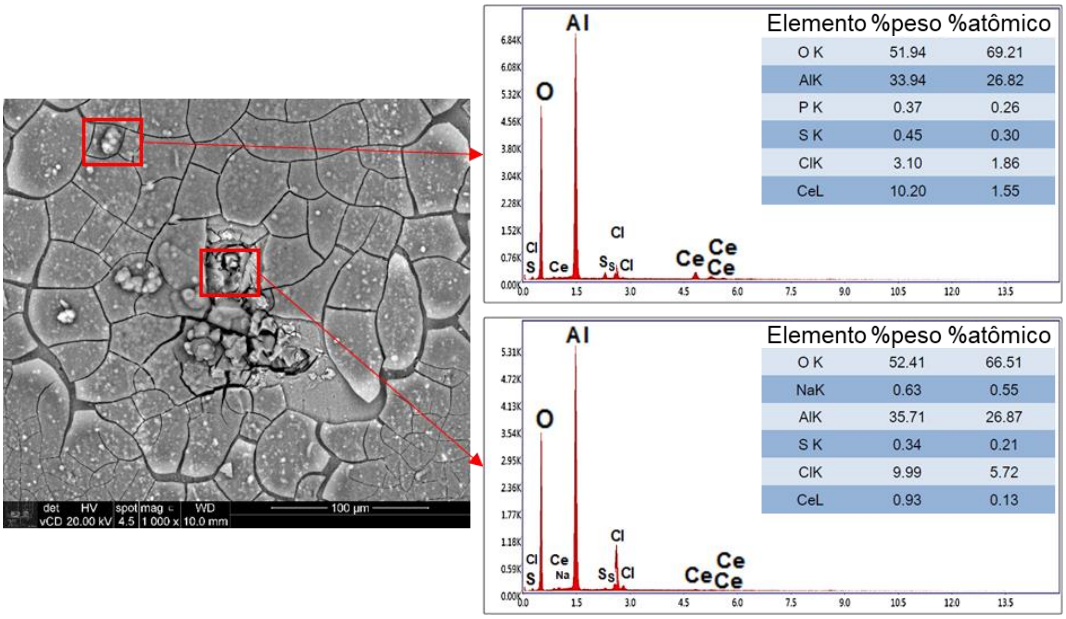
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.45 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 50C 2M após 1680h imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.46 - Micrografia por MEV com análise por EDS das regiões selecionadas da liga 2024–T3 clad anodizada em TSA e com o pós-tratamento Ce10P 75C 2M após 1680h imersão em solução de NaCl (0,1M 0-5 semanas, 0,5M 5-10 semanas).



Fonte: Próprio autor.

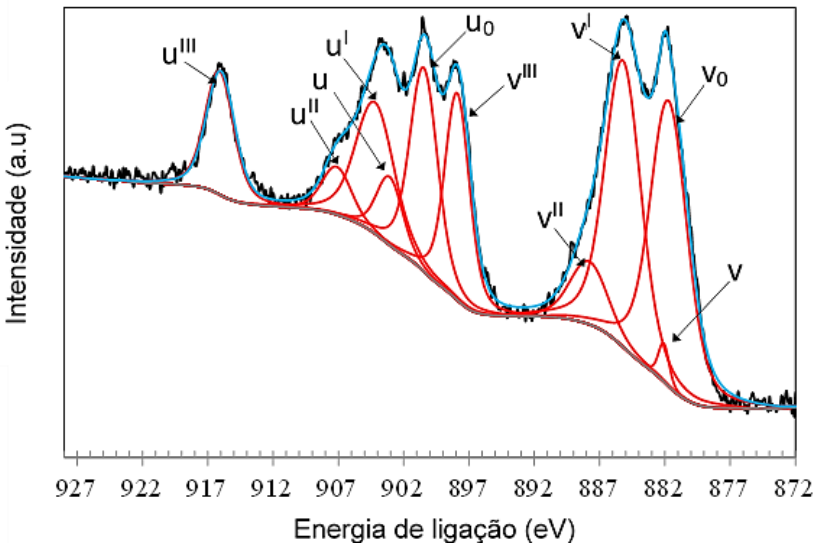
5.7 Caracterização composicional da camada anodizada pós-tratada

5.7.1 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS)

Na Figura 5.47 é apresentado o espectro de alta resolução do Ce3d para a amostra Ce10P 50C 2M. Este concorda com espectros encontrados na literatura para camadas de conversão de Ce (XINGWEN e GUOQIANG (2004), GORDOVSKAYA et al. (2014), UHART et al. (2016)), e demonstra a presença de picos atribuídos aos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+}. O espectro para a amostra Ce10P 50C 5M é muito semelhante e, por isso, foi omitido. O Ce^{4+} apresenta como impressão digital o pico em aproximadamente 916 eV (UHART et al., 2016), identificado como u''' na Figura 5.47. Conforme procedimento apresentado por UHART et al. (2016), e verificado no presente trabalho, o espectro de alta resolução do cério pode ser deconvoluído considerando um arranjo de 10 picos, sendo três dubletos referentes ao Ce^{4+} e dois dubletos referentes ao Ce^{3+}. Os três dubletos do Ce^{4+} são identificados como v-u, v''-u'' e v'''-u'''. Os dois dubletos do Ce^{3+} são identificados como v_0-u_0 e v'-u' (UHART et al., 2016). Suas energias de ligação (EL) e frações atômicas nas amostras Ce10P 50C 2M e Ce10P 50C 5M, determinadas utilizando o ajuste das curvas experimentais com o software Avantage empregando um algoritmo do tipo Smart, são apresentadas na

Tabela 5.4. A quantidade de Ce^{4+} é mais alta na amostra Ce10P 50C 5M, indicando uma característica superficial mais oxidada em relação à amostra Ce10P 50C 2M (XINGWEN e GUOQIANG, 2004). Isto pode ser atribuído, possivelmente, ao maior tempo de imersão da amostra anodizada na solução de pós-tratamento. Como discutido nos capítulos 5.2 e 5.4, a adição de H_2O_2 à solução de pós-tratamento contendo $Ce(NO_3)_3$ favorece a deposição de produtos de Ce, porem gera uma condição oxidante na solução que pode levar a deterioração das suas propriedades protetoras.

Figura 5.47 - Espectro de alta resolução, com deconvolução, do Ce3d para a amostra Ce10P 50C 2M.



Fonte: Próprio autor.

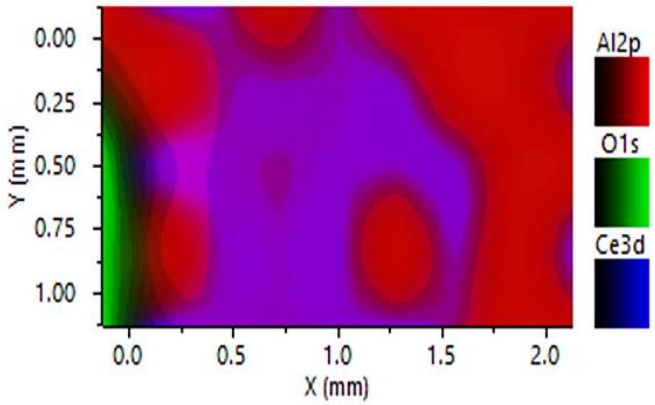
Tabela 5.4 - Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS de alta resolução para o Ce3d: atribuições dos picos (UHART et al., 2016), energias de ligação e razão Ce^{3+}/Ce^{4+}.

Amostra /componente	Ce^{3+}				Ce^{4+}						Ce^{3+}/Ce^{4+}
	v_0-u_0		v'-u'		v-u		v''-u''		v'''-u'''		
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	
Ce10P 50C 2M	881,6-900,4	34,9	885,1-904,1	33,2	882,0-903,0	4,8	887,7-907,0	8,2	897,8-916,0	18,9	2,13
Ce10P 50C 5M	881,3-889,7	30,6	885,4-905,8	17,2	884,0-902,3	18,8	888,0-910,3	7,4	897,1-915,3	26,0	0,92

Fonte: Próprio autor.

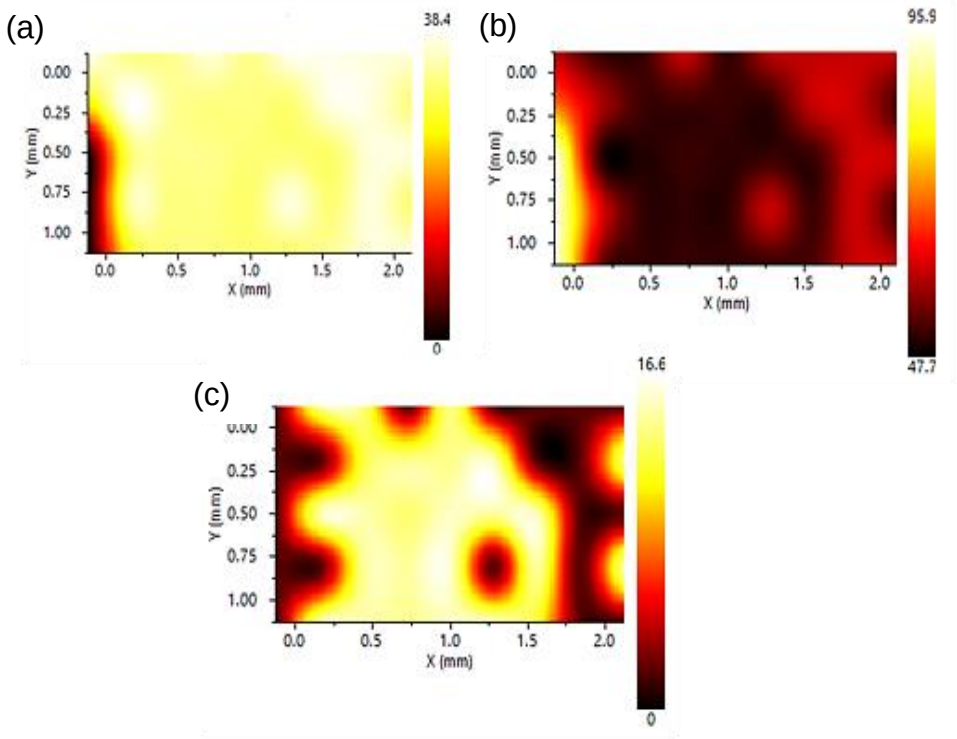
Na Figura 5.48 é mostrado o mapa de distribuição do Al2p, O1s e Ce3d para a amostra Ce10P 50C 5M. O mapa mostra as regiões em que cada componente é encontrado em maior quantidade na área analisada. Observa-se que a distribuição de Ce3d é pouco homogênea. Na Figura 5.49 são mostrados os mapas de XPS de cada componente individual da Figura 5.48, com suas frações atômicas quantificadas na escala ao lado dos mapas, nos quais as regiões mais claras correspondem às zonas com maior concentração. A distribuição de Al e O é relativamente homogênea na região analisada, o que é compatível com uma camada de anodização gerada sobre um substrato de alumínio comercialmente puro, sendo que a maior fração atômica é correspondente ao componente O1s. A distribuição de Ce3d, por outro lado, é mais concentrada nas posições centrais da região analisada, o que concorda com a formação de precipitados distribuídos aleatoriamente observados nas imagens de MEV do item 5.3.

Figura 5.48 - Mapa mostrando a distribuição do Ce3d, Al2p e O1s pela área analisada na amostra Ce10P 50C 5M.



Fonte: Próprio autor.

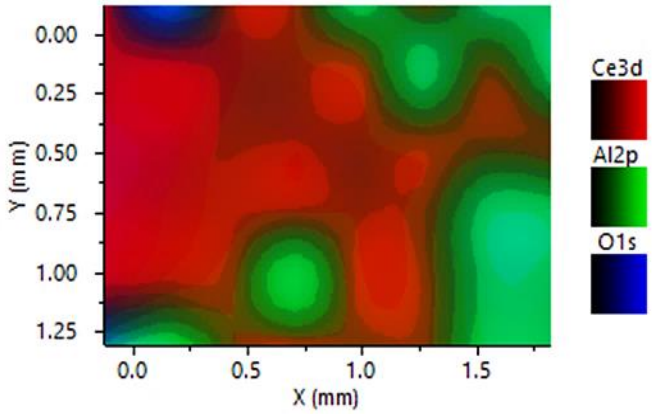
Figura 5.49 - Mapas de XPS mostrando as frações atômicas de: a) Al2p; b) O1s e c) Ce3d na região analisada da amostra Ce10P 50C 5M.



Fonte: Próprio autor.

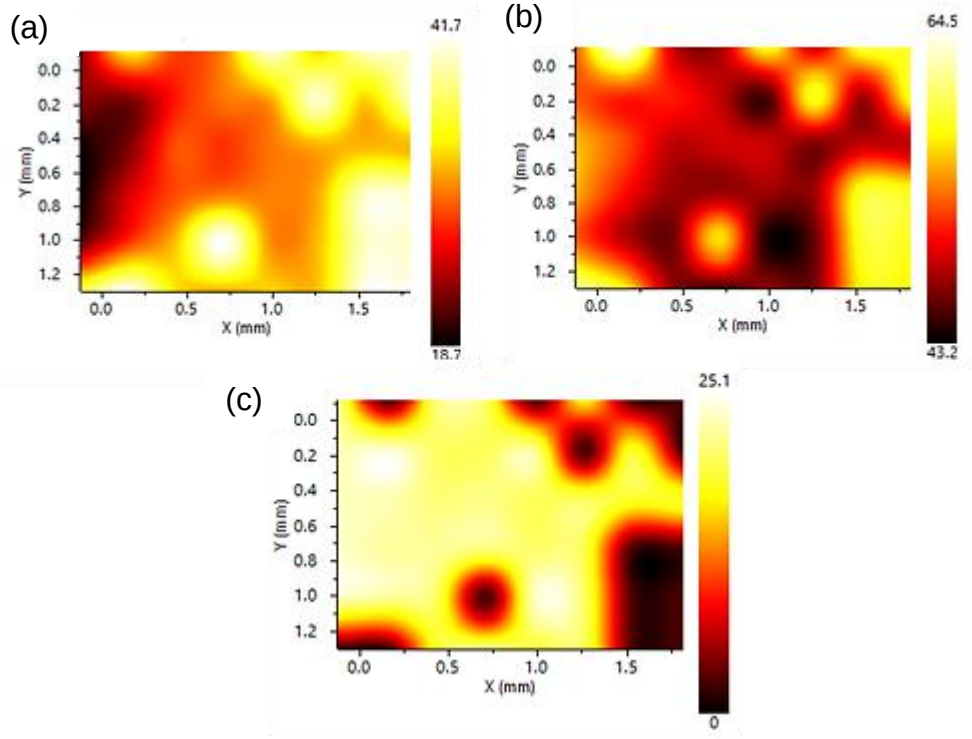
Na Figura 5.50 é mostrado o mapa de distribuição de Ce3d, O1s e Al2p para a amostra Ce10P 50C 2M. Observa-se que o Ce está distribuído por uma grande fração da área analisada, sendo mais homogênea em relação à amostra Ce10P 50C 5M (Figura 5.48). Na Figura 5.51 é apresentada a intensidade relativa de cada um dos elementos, com as frações atômicas sendo quantificadas nas barras laterais, apresentando as maiores concentrações nas regiões mais claras dos mapas. Os resultados mostram que a maior fração atômica da área analisada corresponde ao O1s assim como observado para a amostra Ce10P 50C 5M (Figura 5.49), seguida pelo Al2p proveniente da camada anodizada e o Ce3d em menor quantidade. Observa-se que o Ce se encontra distribuído na maior parte da área analisada, e que. a fração atômica é superior à determinada para a região analisada da amostra Ce10P 50C 5M.

Figura 5.50 - Mapa mostrando a distribuição do Ce3d, Al2p e O1s pela área analisada na amostra Ce10P 50C 2M.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.51 - Mapas de XPS mostrando as frações atômicas de: a) Al2p; b) O1s e c) Ce3d na região analisada da amostra Ce10P 50C 2M.

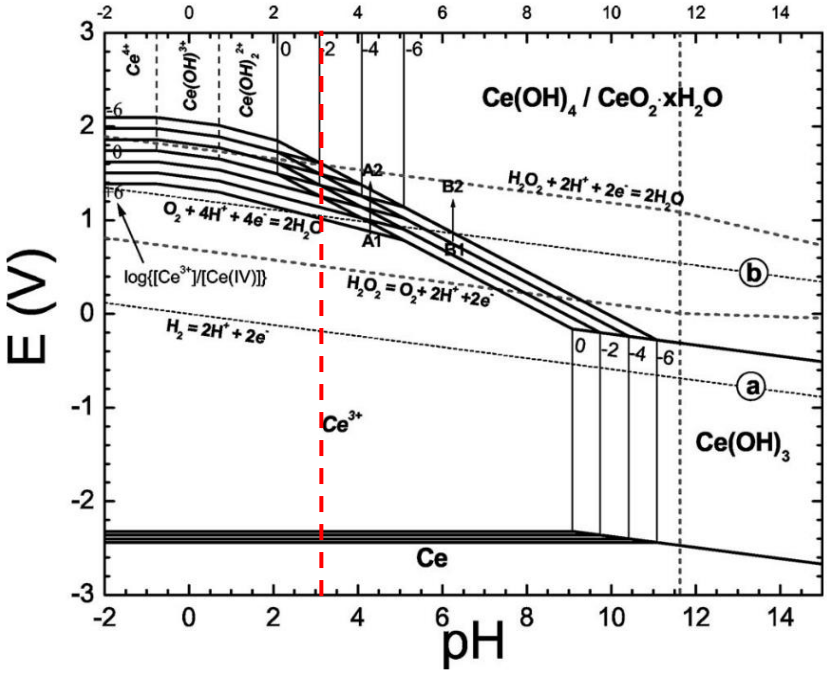


Fonte: Próprio autor.

Como mencionado no item 5.2, o pH do banho de pós-tratamento utilizado para as amostras Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M foi maior do que 3 (3,08). A Figura 5.52 apresenta o diagrama de Pourbaix para o sistema Ce-H_2O-H_2O_2 proposto por YU et al. (YU et al., 2006). Alguns aspectos relevantes podem ser destacados: inicialmente,

espécies solúveis de Ce^{4+} são estáveis sob condições oxidantes e em baixos pHs, sob condições oxidantes e em pHs mais elevados o Ce^{4+} tende a precipitar sob a forma de óxidos insolúveis; em pH acima de 3,08 (demarcado com linha tracejada vermelha no diagrama) a linha de equilíbrio para a reação de oxirredução do H_2O_2 encontra-se acima de todas as linhas do equilíbrio Ce(III)/Ce(IV), indicando que em uma ampla faixa de pH a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} seria favorecida pela redução do peróxido de hidrogênio.

Figura 5.52 - Diagrama de E-pH do sistema Ce-H_2O-H_2O_2 mostrando o efeito de concentração de espécies de cério solúveis.



Fonte: Modificado (YU et al., 2006).

Como já reportado anteriormente, as soluções de pós-tratamento contendo íons de Ce e H_2O_2 tornam-se rapidamente amarelas, indicando a presença de espécies solúveis de Ce^{4+} (SHOLES et al., 2006; DECROLY e PETITJEAN, 2005), fato que não foi observado na solução de pós-tratamento contendo apenas íons Ce^{3+}. Esta diferença pode ser atribuída ao aumento do poder oxidante da solução pela adição do H_2O_2, como indicado por YU et al. (YU et al., 2006).

A equação 10 apresenta a reação de redução de H_2O_2 juntamente com seu potencial padrão. Ela mostra que, além de ser um poderoso oxidante, a redução do

H_2O_2 reduz a concentração de H^+ interfacial, aumentando assim o pH interfacial local. Este cenário indica a ocorrência de um processo competitivo na superfície da amostra durante o pós-tratamento nas soluções contendo H_2O_2: se por um lado o aumento local do pH favorece à precipitação de oxihidróxidos insolúveis de Ce sobre a superfície, como indicado pelo diagrama de Pourbaix da Figura 5.52 e comprovado experimentalmente pelas análises SEM e XPS, a camada anodizada pode sofrer ataque do meio devido à sua elevada suscetibilidade a meios básicos, como proposto por PRADA RAMIREZ et al. (2019). Os autores observaram que o aumento do tempo de pós-tratamento na solução Ce10P 50C para 20 minutos, além de aumentar fortemente a precipitação de compostos de Ce na superfície, provocou uma grande diminuição das características protetoras da amostra anodizada em TSA, o que foi atribuído ao ataque desta pelo agente oxidante H_2O_2 (PRADA RAMIREZ et al., 2019). Em concordância com estes resultados, na presente investigação, os ensaios de EIS mostraram que o aumento do tempo de pós-tratamento das amostras no banho Ce10P 50 de 2 para 5 minutos (amostras Ce10P 50 2M e Ce10P 50 5M) diminuiu a resistência à corrosão da camada anodizada.

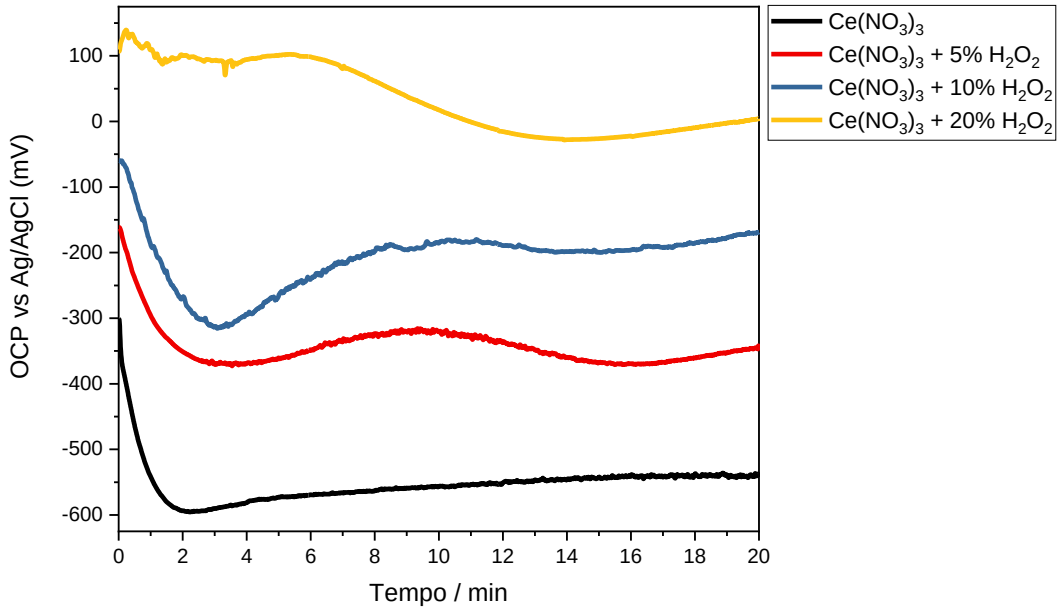
$$H_2O_2\ (aq) + 2H^+\ (aq) + 2e \rightarrow 2H_2O\ E° = 1{,}77\ V/EPH. \qquad \text{(Eq. 10)}$$

A Figura 5.53 apresenta a variação do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de $Ce(NO_3)_3$ na presença de diferentes concentrações de H_2O_2 para a liga anodizada. Pode-se observar que ocorre um aumento do OCP com a porcentagem de H_2O_2, o que comprova o aumento do poder oxidante da solução de pós-tratamento. Além disso, pode-se observar na curva correspondente a 10% de H_2O_2 (curva azul) uma diminuição do OCP para os primeiros minutos de imersão, que pode estar relacionado com a precipitação de produtos de Ce. Já para tempos de imersão superiores a 3 minutos se observa um aumento do OCP atribuído possivelmente ao ataque da camada de anodização na solução de pós-tratamento. Estas hipóteses são apoiadas pelos resultados de XPS que indicaram uma condição mais oxidada para a amostra Ce10P 50C 5M (5 minutos de imersão) em relação a amostra Ce10P 50C 2M (2 minutos de imersão) e pelo desempenho de impedância inferior da primeira amostra quando comparada com a segunda. Com o aumento da concentração de peróxido para 20% a amostra permanece em um patamar de potencial elevado, indicando forte ataque da superfície, o que deve resultar em desempenho inferior. Embora não testada por EIS, esta amostra apresentou forte coloração amarela após o período de

imersão para registro do OCP. PRADA- RAMIREZ et al. (2019) relataram forte diminuição da resistência à corrosão da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA quando pós-tratada durante 20 minutos em solução contendo 10% de H_2O_2, para esta condição a liga também apresentou forte coloração amarela.

A precipitação de óxidos de Ce insolúveis na superfície da camada anodizada, como comprovado nas análises por MEV-EDS e nas análises por XPS, pode ser explicada pelo aumento local do pH devido às reações catódicas. Estas poderiam ocorrer tanto sobre sítios mais nobres (enriquecidos com elementos mais nobres do que o Al) como sobre a própria camada anodizada, nas proximidades de defeitos menos nobres. Os resultados experimentais mostram ainda que o aumento do tempo de pós-tratamento na solução contendo H_2O_2 e Ce traz duas consequências no que diz respeito à presença do Ce na camada anodizada e seu estado de oxidação. De modo mais evidente, este parâmetro aumenta a quantidade de óxidos de Ce insolúveis sobre a superfície, como anteriormente verificado por PRADA-RAMIREZ et al. (2019), e comprovado no presente trabalho, onde a quantidade de óxidos de Ce superficiais aumentou com o tempo de pós-tratamento de 2 para 5 minutos. Por outro lado, haveria também uma maior disponibilidade de íons Ce^{4+} no seio da solução, justificando a diminuição da razão Ce^{3+}/Ce^{4+} na composição dos óxidos superficiais com o aumento do tempo de pós-tratamento determinada pelas análises por XPS. De acordo com a literatura o íon Ce^{3+} seria o responsável pela proteção ativa conferida pelas camadas de conversão de Ce (UHART et al., 2016). Assim, a presença de uma maior quantidade desta espécie na camada anodizada pós-tratada durante apenas dois minutos na solução contendo peróxido justificaria o melhor desempenho verificado nos ensaios eletroquímicos.

Figura 5.53 - Potencial de circuito aberto (OCP) da liga AA 2024-T3 anodizada em TSA durante imersão em solução contendo 50 mM de nitrato de cério a 50°C com adição de diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Próprio autor.

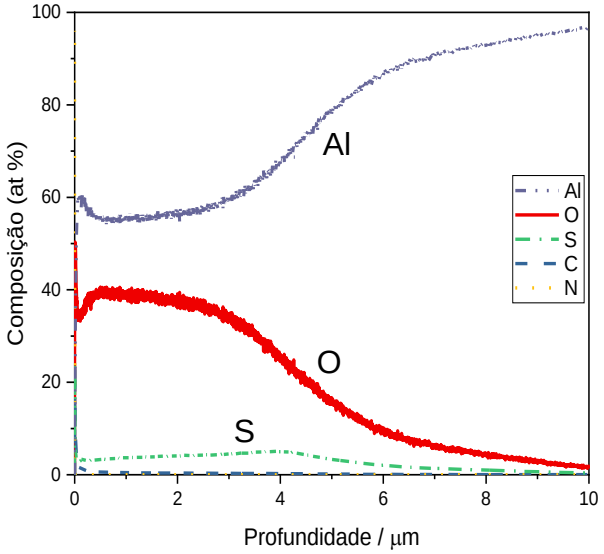
5.7.2 Espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES)

As Figuras 5.54 a 5.56 apresentam os perfis de composição obtidos por GDOES para as amostras da liga AA2024 clad anodizadas em TSA sem pós-tratamento (UNS, Figura 5.54), e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M (Figura 5.55) e Ce10P50C 2M (Figura 5.56). Analisando-se os perfis de concentração do alumínio para a amostra sem pós-tratamento (UNS, Figura 5.54), podem-se diferenciar três regiões desde a superfície da amostra: a primeira corresponde à camada de óxido porosa, representada por um conteúdo aproximadamente constante de alumínio (com espessura aproximada de 3,7 µm); a segunda corresponde possivelmente à interfase entre a camada de óxido e o substrato (camada clad), onde pode-se observar um aumento gradual da porcentagem de alumínio (entre 3,7 µm e 6 µm); e a última região está relacionada com o substrato metálico, caracterizada por teores mais elevados e quase constantes de alumínio. As porcentagens de oxigênio apresentaram um comportamento especular com relação ao alumínio, com valores quase constantes na região da camada de anodização, uma tendência decrescente à medida que a análise se aproxima do substrato (camada clad), e teores baixos e

aproximadamente constantes na região correspondente ao substrato. Além disso foi possível detectar enxofre proveniente do ácido sulfúrico da solução de anodização na região correspondente à camada anodizada, o que concorda com a literatura no que diz respeito à incorporação de íons sulfato na camada (CAPELOSSI et al. (2014), CURIONI et al. (2009)). Os perfis do alumínio, oxigênio e enxofre confirmam que a espessura da camada de anodização é de aproximadamente 3,7 µm, em concordância com a micrografia da seção transversal obtidas por MEV (Figura 5.4).

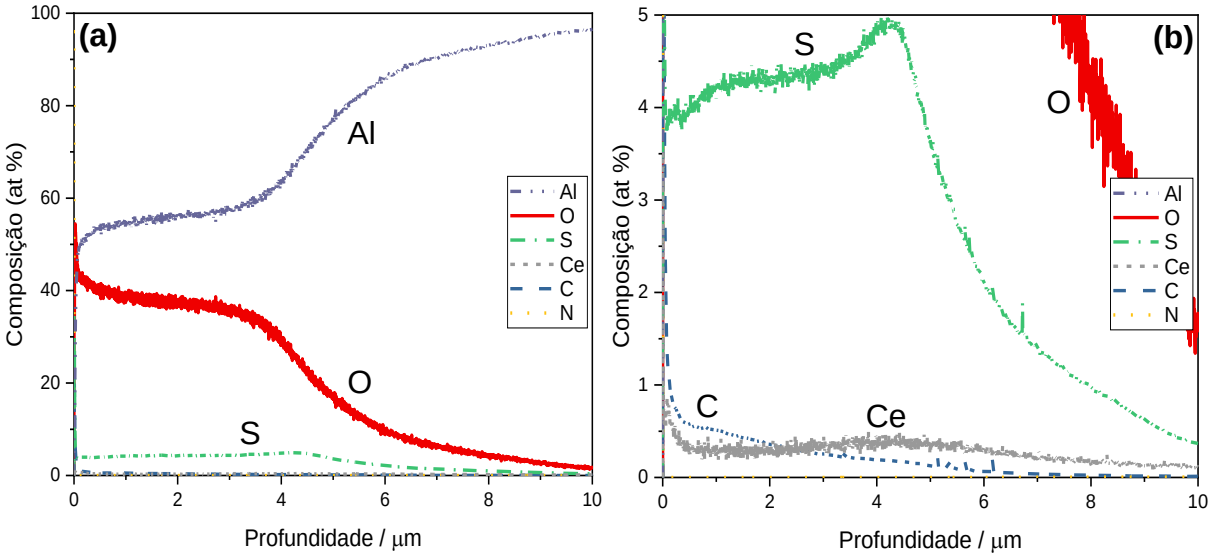
Para as amostras com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M (Figura 5.55) e Ce10P 50C 2M (Figura 5.56) foram observadas as mesmas três regiões da camada de óxido nos perfis de GDOES. Porém a região mais superficial, inferior a um micrômetro de profundidade, apresenta algumas diferenças com relação à amostra UNS (Figura 5.54). As duas amostras apresentam teores ligeiramente mais elevados de oxigênio e menores teores de alumínio, assim como a presença de um pequeno pico de Ce (Figura 5.55 (b) e Figura 5.56 (b)). Estes resultados confirmam os resultados das análises por XPS e apontam para a incorporação de espécies de Ce nas camadas superficiais das amostras com os pós-tratamentos. Porém estas mudanças não indicam modificações significativas da morfologia da camada de anodização, diferentemente do verificado com tratamentos de selagem hidrotérmica tradicionais (CAPELOSSI et al., 2014). Os perfis apresentados nas Figuras 5.55(b) e 5.56(b) também indicam a precipitação do Ce no interior dos poros da camada anodizada (verifique que para as duas amostras, apesar da pouca intensidade, o sinal do Ce não decai com a profundidade, contrariamente ao sinal do C).

Figura 5.54 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra UNS.



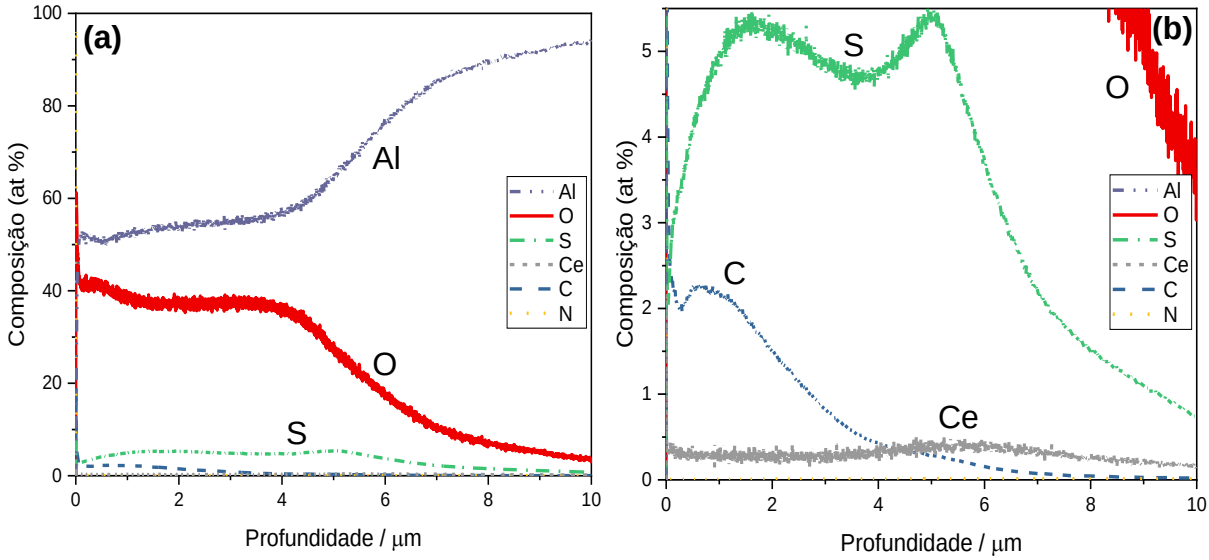
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.55 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra Ce10P 50C 5M. a) perfil completo, b) zoom mostrando o perfil de Ce.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.56 - Perfis em profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) da liga AA2024-T3 clad anodizada em TSA. Amostra Ce10P 50C 2M. a) perfil completo, b) zoom mostrando o perfil de Ce.

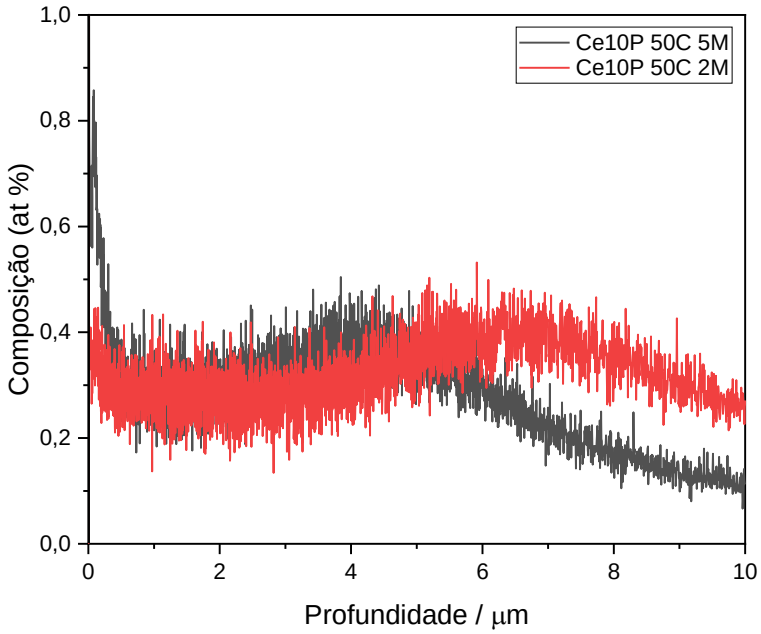


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.57 é apresentada a comparação entre os perfis de profundidade para o Ce obtidos por meio de GDOES para as amostras com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M. Como pode-se observar, existe um pico na região superficial das amostras, aproximadamente 0,4% para a amostra Ce10P 50C 2M e 0,8% para a amostra Ce10P 50C 5M, seguido por um patamar de concentração quase constante que vai até aproximadamente 3 µm de profundidade. Na interfase entre a camada de anodização e o substrato metálico ocorre um pequeno aumento na concentração de cério, o que pode indicar uma interação desta espécie com a camada barreira e/ou com o substrato, esta tendência também é observada para o perfil de S, embora a incorporação deste elemento se dê durante a anodização. Os perfis indicam que a penetração do Ce foi maior para a amostra pós-tratada por 2 minutos (Ce10P 50C 2M, linha vermelha), porém que a concentração superficial de Ce foi superior para a amostra pós-tratada por 5 minutos (Ce10P 50C 5M, linha preta). Estes resultados indicam que um período de imersão mais longo da amostra anodizada na solução contendo nitrato de cério e peróxido de hidrogênio pode prejudicar a deposição de Ce no interior dos poros, prejudicando sua retenção na camada anodizada. Finalmente, pode-se observar nos perfis em profundidade para o Ce e o S obtidos por GDOES não apresentaram uma separação bem definida entre a camada de anodização e o substrato metálico, o que pode estar associado às limitações da técnica provenientes

da mistura atômica, a rugosidade entre a superfície e a interface, ao sputtering preferencial entre outros GUADAGNIN (2017).

Figura 5.57 - Perfis em profundidade para o Ce obtidos por espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) para a liga AA2024-T3 anodizada em TSA. Amostras Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M.



Fonte: Próprio autor.

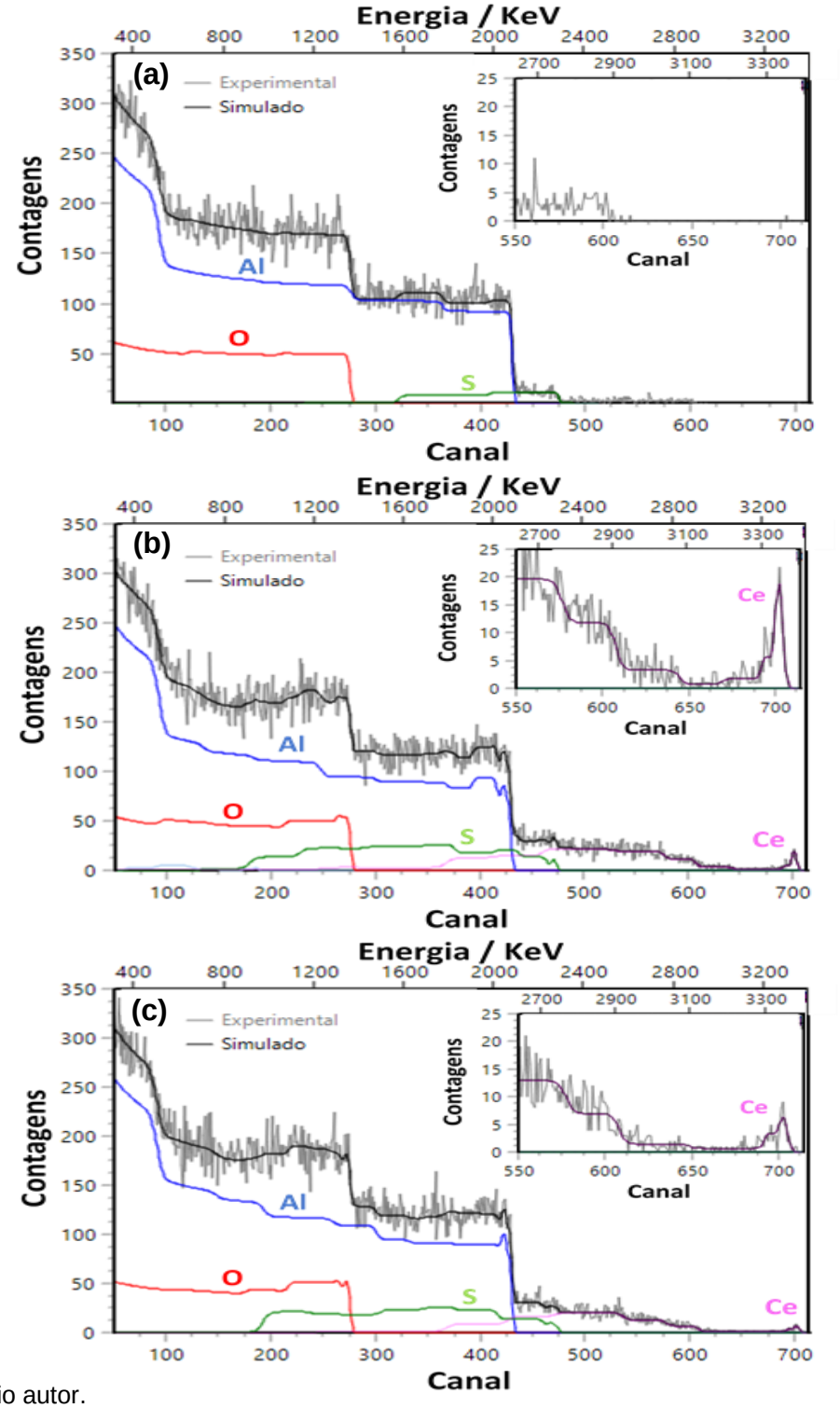
5.7.3 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS)

A técnica RBS também foi utilizada para verificar a incorporação de Ce na camada anodizada durante o pós-tratamento nas soluções contendo íons de Ce e peróxido. Na Figura 5.58 são apresentados os espectros RBS experimentais e simulados (utilizando o software MultiSIMNRA) para as amostras sem (UNS) (Figura 5.58 (a)), e com os pós-tratamentos: Ce10P 50C 5M (Figura 5.58 (b)) e Ce10P 50C 2M (Figura 5.58 (c)). Para a amostra UNS (Figura 5.58(a)) foi possível detectar os sinais de Al, O e S, o que concorda com a composição da camada anodizada obtida por GDOES. Já para as amostras Ce10P 50C 5M (Figura 5.58 (b)) e Ce10P 50C 2M (Figura 5.58 (c)) pode-se observar a presença de sinais correspondentes à incorporação do Ce à camada anodizada. Estes são caracterizados por um patamar entre os canais 360 e 600 e um pico de maior intensidade no canal 710. O sinal entre 360 e 600 refere-se ao Ce incorporado à camada anodizada, enquanto o pico no canal

710 pode ser atribuído ao Ce na camada superficial, detectado nas análises por MEV e XPS. Em concordância com as análises por MEV e GDOES, a intensidade do pico superficial é maior para a amostra Ce10P 50C 5M (Figura 5.58 (b)), que para a amostra Ce10P 50C 2M (Figura 5.58(c)). Sendo o Ce o elemento de maior massa atômica, o sinal para os átomos que se encontram na superfície aparece livre de ruído de fundo produzido pelos demais elementos, como pode-se observar na região ampliada nas Figuras 5.58 (b) e 5.58 (c) (MORO (2013), GARCÍA-RUBIO et al. (2009b)). Para as três amostras, o sinal do alumínio mostra que a interface entre a camada de anodização e a camada clad aparece aproximadamente no canal 100, o que indica que a espessura da camada não foi alterada pelos pós-tratamentos (GARCÍA-RUBIO et al., 2009b). Assim como nas análises por GDOES também foram detectados os sinais do S e do O, porém estes não serão comentados por apresentarem as mesmas características, independentemente de a amostra ter sido submetida à etapa de pós-tratamento ou não.

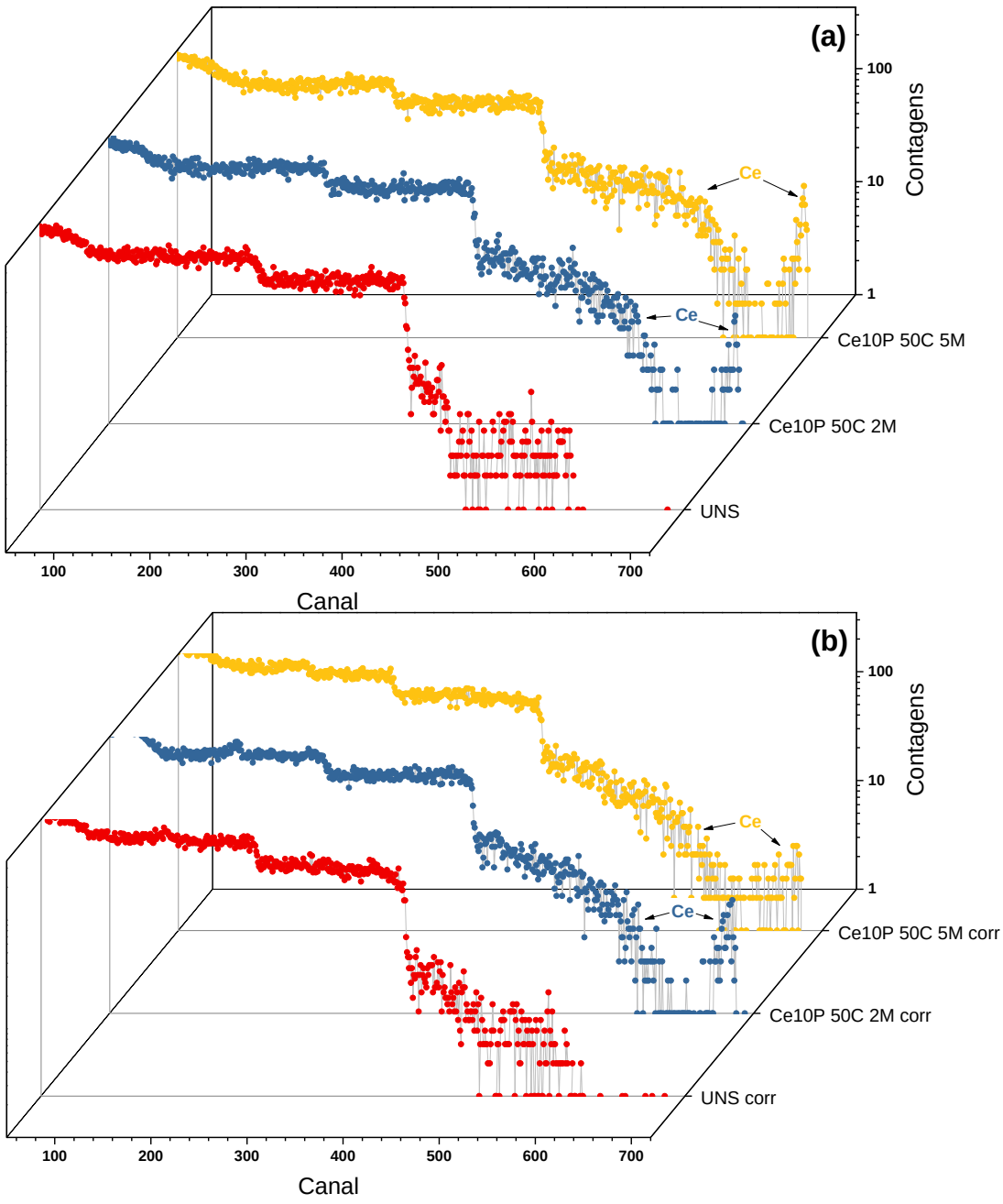
Amostras pós-tratadas com as soluções CeP10 50C 2M e CeP10 50C 5M foram imersas na solução de NaCl 0,1M por 360 horas (15 dias) e posteriormente analisadas por RBS. Para acelerar o processo corrosivo os corpos de prova foram expostos na posição horizontal. A comparação dos espectros RBS obtidos para as amostras UNS, Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M antes e depois da imersão é apresentada na Figura 5.59. Como já comentado anteriormente, a principal diferença entre as amostras antes da imersão (Figura 5.59 (a)) consiste no sinal de Ce. Os resultados depois da imersão no eletrólito teste (Figura 5.59 (b)) mostraram a presença dos íons de Ce na camada anodizada, muito embora tenha havido uma diminuição na intensidade destes. Este é um resultado muito importante para os objetivos deste estudo pois mostra que, mesmo após exposição por um período relativamente prolongado a um meio aquoso sem qualquer proteção, o Ce ainda permanece na camada anodizada, indicando que este interage de modo efetivo com esta.

Figura 5.58 - Espectros RBS experimental e com ajuste elementar para as amostras a) UNS, b) Ce10P 50C 5M e c) Ce10P 50C 2M.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.59 - Espectros RBS para o Ce para as amostras UNS, Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M, a) antes e b) depois de 15 dias de imersão em NaCl 0,1M.



Fonte: Próprio autor.

Os perfis de concentração de Ce obtidos por meio de RBS para as amostras com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M, antes e depois de 360 horas (15 dias) de imersão em NaCl 0,1M, são apresentados na figura 5.60. Pode-se observar que antes da imersão as amostras apresentaram picos maiores de

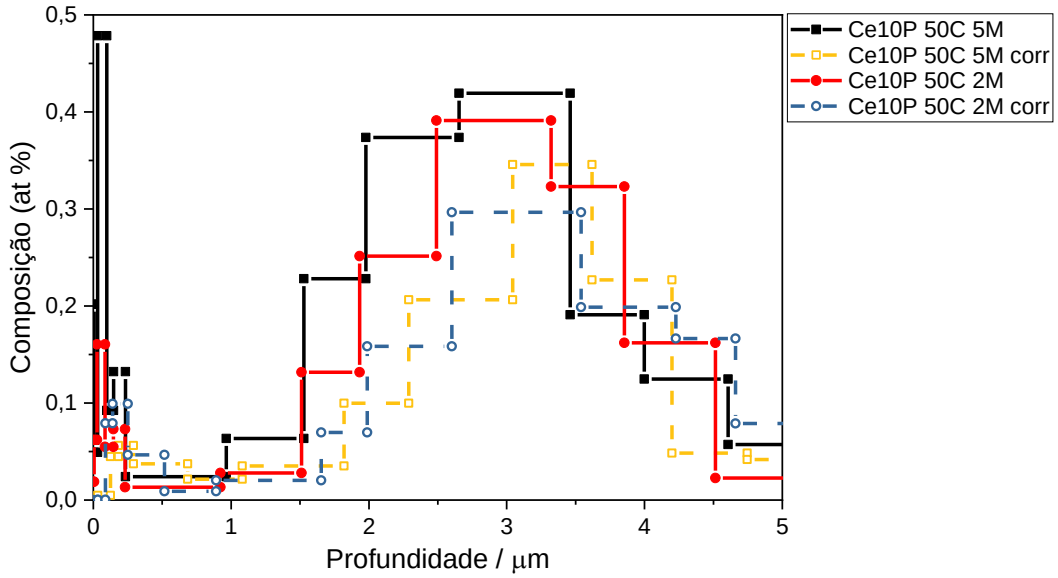
concentração nas regiões mais superficiais, aproximadamente 0,48% para a amostra Ce10P 50C 5M (linha preta) e 0,16% para a amostra Ce10P 50 2M (linha vermelha), assim como uma região de incremento na concentração de Ce que vai desde 1µm até aproximadamente 3,5 µm de profundidade, que corresponderia à base dos poros. Este resultado confirma a inclusão do Ce dentro dos poros da camada anodizada, o que concorda com os perfis de concentração obtidos por GDOES discutidos no item 5.7.1. Depois da imersão em NaCl as amostras apresentaram diminuição na concentração superficial de Ce, principalmente a amostra com o pós-tratamento Ce10P 50C 5M (linha amarela) que apresentou aproximadamente 0,05% de Ce, enquanto a amostra Ce10P 50C 2M apresentou 0,1% de Ce. Além disso as duas amostras apresentaram um pequeno incremento na concentração de Ce na faixa de entre 0,25 µm e 0,75 µm, e diminuição da concentração nas regiões mais profundas do poro. Estes resultados são importantes sob dois aspectos: primeiro, indicam uma interação efetiva do Ce com a camada de óxido anodizada, pois este elemento continua a ser detectado mesmo após 15 dias de exposição ao eletrólito sem qualquer tipo de proteção, porém, não menos importante, eles demonstram que o Ce incorporado pode ser progressivamente lixiviado (dissolvido) pelo eletrólito. Este último processo pode exercer um papel importante para possíveis propriedades de auto regeneração (*self-healing*) da camada anodizada pós-tratada quando da aplicação de revestimentos protetores. O Ce retido sob o revestimento pode ser lixiviado a partir das regiões defeituosas precipitando sobre as regiões catódicas com consequente diminuição da atividade corrosiva.

ALDYKIEWICZ et al. (1996), propuseram que a deposição catódica do dióxido de cério ocorre devido à oxidação na solução dos íons Ce^{3+} para $Ce(OH)_2^{2+}$ tetravalente, o qual pode se difundir para alcançar defeitos locais (ALDYKIEWICZ Jr et al., 1996). Neste caso, possíveis defeitos gerados na camada de anodização pela presença de partículas intermetálicas, como se observou nas imagens de MEV após os ensaios de corrosão do item 5.6 para a amostra Ce10P 50C 2M, e precipitando como CeO_2 seguindo o diagrama E-pH da Figura 5.52 (YU et al., 2006).

$$4Ce^{3+} + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4Ce(OH)_2^{2+} + 4H^+ \quad \text{(Eq. 11)}$$

$$Ce(OH)_2^{2+} \rightarrow CeO_2 + 2H^+ \quad \text{(Eq. 12)}$$

Figura 5.60 - Perfis de concentração em profundidade de Ce obtidos por RBS da liga AA2024 anodizada em TSA e com os pós-tratamentos Ce10P 50C 5M e Ce10P 50C 2M. Resultados sem e com imersão durante 15 dias em solução de NaCl 0,1 M.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- As análises por MEV mostraram que os pós-tratamentos em banhos contendo íons de Ce e H_2O_2 aplicados a temperaturas relativamente baixas (25 e 50 °C) não afetam a morfologia superficial das camadas de anodização da liga 2024-T3 Clad. Já a amostra pós-tratada em maior temperatura (75°C) em banho com íons de Ce e H_2O_2 apresentou a formação de precipitados globulares por grande parte da superfície. A análise EDS mostrou que esses precipitados são de cério, evidenciando a influência da temperatura na precipitação dos compostos de Ce.

- Como se constatou nos resultados de EIS, os ângulos de fase apresentados nas primeiras horas para todas as amostras são semelhantes àqueles encontrados na literatura para camadas porosas não seladas, característica desejada nesse trabalho. Com o passar do tempo de ensaio ocorrem aumentos de impedância na região de alta frequência indicando a precipitação de produtos de corrosão no interior dos poros. A amostra com pós-tratamento a 50 °C e 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ com 10% vol. H_2O_2 apresentou maiores ângulos de fase que as demais, e na região de baixa frequência apresentou respostas ligeiramente mais capacitivas, indicando uma maior estabilidade da camada barreira.

- O ajuste dos resultados experimentais obtidos por EIS por meio de circuitos equivalentes permitiu confirmar que a camada barreira é a verdadeira responsável pela proteção contra a corrosão das camadas de anodização sem e com os diferentes pós-tratamentos, sendo que a amostra com pós-tratamento a 50 °C e 50 mM de $Ce(NO_3)_3$ com 10% vol. H_2O_2 apresentou os maiores valores de resistência de camada barreira pode se dizer que este pós-tratamento foi o que conferiu a melhor proteção contra a corrosão. Os resultados dos ajustes também mostraram aumento contínuo da resistência no interior dos poros com o tempo de ensaio, indicando a continuidade do processo de selagem. Entretanto, para algumas das condições investigadas (Ce10P 75C 2M) este processo não foi eficiente para impedir a deterioração das propriedades de proteção da camada barreira.

- As imagens obtidas por microscopia ótica mostraram a diminuição do brilho superficial de todas as amostras depois de 10 semanas em soluções de NaCl, o que pode estar relacionado com o processo de auto selagem observado nos ensaios de EIS. Além disso foi possível observar nas imagens a presença de defeitos superficiais nas amostras sem pós-tratamentos e naquelas pós-tratadas em banho de nitrato de cério e H_2O_2 a 75°C, o que concorda com os resultados de EIS, já que estas condições apresentaram resistência à corrosão inferior.

- Os resultados obtidos por MEV-EDS antes e após os ensaios eletroquímicos mostraram a presença de compostos de Ce na superfície das amostras tratadas em banho de nitrato de cério e H_2O_2, em regiões ativas, como nas vizinhanças de compostos intermetálicos e no interior de defeitos na camada. Observou-se também que o pós-tratamento em maior temperatura (75°C) altera a morfologia da camada anodizada, gerando defeitos, e afeta negativamente a resistência à corrosão da camada anodizada, como mostraram os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

- Os espectros de XPS para as amostras pós-tratadas em banho de nitrato de cério e H_2O_2 a 50°C por 5 e 2 minutos mostraram que o cério presente na superfície das amostras se encontra em dois estados de oxidação: Ce^{3+} e Ce^{4+}, sendo maior a relação Ce^{3+}/Ce^{4+} para a amostra pós-tratada por 2 minutos em relação à amostra pós-tratada por 5 minutos, indicando uma maior oxidação das espécies de cério para maiores tempos de imersão na solução de pós-tratamento.

- A caracterização composicional por meio de GDOES das amostras pós-tratadas em banho de nitrato de cério e H_2O_2 a 50°C por 5 e 2 minutos mostrou a presença de cério na superfície e no interior dos poros após os pós-tratamentos. Além disso mostrou uma maior porcentagem de oxigênio nas regiões mais superficiais das amostras pós-tratadas por 5 minutos indicando uma maior oxidação das amostras pós-tratadas por períodos mais longos.

- Os espectros de RBS confirmaram a presença do cério na superfície e sua penetração nos poros da camada anodizada. Após 15 dias de imersão em solução de NaCl 0,1 M os espectros RBS mostraram a presença de Ce nestas duas regiões, indicando que o íon interage de modo efetivo com a camada anodizada e que os produtos incorporados não são dissolvidos pelo eletrólito aquoso, sendo este um aspecto bastante positivo na busca por sistemas de proteção com características de auto reparação para substituir os sistemas à base de cromato.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Para a continuidade da presente linha de pesquisa se sugere produzir camadas de Anodização na liga 2024-T3 sem clad e analisar a influência da sua microestrutura na morfologia e as propriedades eletroquímicas do material, também podem se testar diferentes pós-tratamentos em soluções contendo cério e peróxido de oxigênio ajustando os parâmetros em função da maior atividade eletroquímica da superfície da lia 2024-T3 em comparação com a camada clad.

- Uma etapa posterior do presente estudo pode ser a aplicação de um recobrimento, possivelmente a base silano, sobre as amostras anodizadas sem e com os pós-tratamentos que apresentaram a melhor resposta eletroquímica sem afetar a morfologia das amostras, para analisar se existe uma boa interação entre os dois tratamentos desde o ponto de vista da adesão e as propriedades eletroquímicas, e avaliar a efetividade do sistema de proteção proposto.

- Estudar o possível efeito *self-healing* conferido às ligas de alumínio anodizadas em TSA e seladas com recobrimentos orgânicos, pela aplicação de pós-tratamentos em soluções contendo Ce, ou pela adição de compostos de Ce na composição dos recobrimentos orgânicos aplicados.

- Sob o ponto de vista industrial é importante investigar o envelhecimento dos diferentes sistemas de pós-tratamento, de modo a determinar a vida de prateleira.

8. PRODUÇÃO CIENTIFICA E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

8.1 Artigos aceitos para publicação

PRADA RAMIREZ O.M.; QUEIROZ, F.M.; TERADA, M.; DONATUS, U.; COSTA, I.; OLIVIER, M.-G.; DE MELO, H.G. EIS investigation of a Ce- based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. Surf Interface Anal. 2019;1–16. https://doi.org/10.1002/ sia.6633.

8.2 Artigos desenvolvidos em colaboração

FERNANDA MARTINS QUEIROZ, UYIME DONATUS, OSCAR MAURÍCIO PRADA RAMIREZ, JOÃO VICTOR DE SOUSA ARAUJO, BÁRBARA VICTORIA GONÇALVES DE VIVEIROS, SVIATLANA LAMAKA, MIKHAIL ZHELUDKEVICH, MOHAMMAD MASOUMI, VINCENT VIVIER, ISOLDA COSTA, HERCÍLIO GOMES DE MELO. Effect of unequal levels of deformation and fragmentation on the electrochemical response of friction stir welded AA2024-T3 alloy. Electrochimica Acta. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.137 EA

8.3 Trabalhos apresentados em congressos

2018 – INTERCORR. Efeito de pós-tratamento em solução contendo íons Ce sobre a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 anodizada em TSA. São Paulo – Brasil.

2018 – ASST. Investigation of a Ce post-treatment step on the corrosion behaviour of clad AA2024 anodized in TSA. Helsingør – Denmark.

2018 – EMCR. Investigation of the corrosion behaviour of clad AA2024 anodized in TSA and post-treated in Ce-containing solutions. Cambridge – UK.

2018 – LATINCORR. Investigation of the corrosion behaviour of clad AA2024 anodized in TSA and post-treated in a Ce solution. Buenos Aires – Argentina.

2018 – METMAT. Investigação do comportamento de corrosão da liga AA2024 Clad anodizada em TSA e pós-tratados em solução de Ce. São Paulo – Brasil.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL, Guia técnico do alumínio: tratamento de superfície, 2. ed. São Paulo, 2005.

ABRAHAMI, S.T. Cr(VI)-free pre-treatments for adhesive bonding of aerospace industry, PhD Thesis, TU Delft, p. 183, 2016.

ABRAHAMI, S.T.; HAUFFMAN, T.; DE KOK, J.M.M.; MOL, J.M.C.; and TERRYN, H. Effect of Anodic Aluminum Oxide Chemistry on Adhesive Bonding of Epoxy. J. Phys. Chem. C, Vol. 120, p. 19670−19677, 2016b.

ABRAHAMI, S.T.; DE KOK, J. M. M.; TERRYN, H.; MOL, J. M. C. Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review. Frontiers of Chemical Science and Engineering, Vol. 11, No. 3, p. 465-482, 2017.

ALDYKIEWICZ Jr. A.J.; DAVENPORT, A.J.; and ISAOCS, H.S. Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1, p 147-154, 1996.

ARENAS, M.A.; CONDE, A.; AND DE DAMBORENEA, J.J. “Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy,” Electrochim. Acta, Vol. 55, No. 28, p. 8704–8708, 2010.

ARNOTT, D.R.; RYAN, N.E.; HINTON, B.R.W.; SEXTON, B.A.; HUGHES, A.E. Auger and xps studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy. Applications of Surface Science Vol. 22-23, p. 236-251, 1985.

ASM International, Aluminum and aluminum alloys, in: J.R. Davies (Ed.), ASM Specialty Handbook, DAVIS AND ASSOCIATES, 1993.

BIRBILIS, N., & BUCHHEIT, R.G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, p. B140-B151, 2005.

BOAG, A., HUGHES, A., GLENN, A., MUSTER, T., & MCCULLOCH, D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. Corrosion Science, Vol. 53, p. 17–26, 2011.

BOEING, BAC 5632 Boric Acid - Sulfuric Acid Anodizing, Revision D, 03 ago. 2004.

BOGDANOV, Z.; POPOVIC, N.; MILIC, M.; NENADOVIC, T. Investigation of the barrier layer of porous anodic coatings on aluminium. Thin Solid Films, Vol. 193/194, p. 675- 682, 1990.

BOISIER, G.; PÉBÈRE, N.; DRUEZ, C.; VILLATTE, M.; SUEL, S. FESEM and EIS study of sealed AA2024 T3 anodized in sulfuric acid electrolytes: Influence of tartaric acid, Journal of The Electrochemical Society. Vol.155, No. 11, p. C521–C529, 2008.

BRAVO-ANAGUA E.; AOKI I.V. Influence of cerium ions and shelf-life of hybrid solution as pretreatment for AA 2024 aluminum alloy on its anticorrosion performance. Surf Interface Anal. Vol. 48, No. 8, p. 809-817, 2016.

BREVNOV, D. A.; RAO, G. V. R.; LÓPEZ, G. P.; ATANASSOV, P. B. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. Electrochimica Acta, Vol. 49, p. 2487–2494, 2004.

BUCHHEIT, R.G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 11, p. 3994-3996, 1995.

CAI, J.P.; LI, B.; LIU, M.H.; XIONG, J.J.; ZHENG, L. Effect of anodizing on fatigue performance of aeronautic aluminum alloys. Journal of Aeronautical Materials, Vol. 27, No. 2, p. 25, 2007.

CAMPESTRINI, P.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; DE WIT, J.H.W. Formation of a cerium- based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, Surface and Coatings Technology Vol. 176, p. 365–381, 2004.

CAPELOSSI, V.R.; POELMAN, M.; RECLOUX, I.; HERNANDEZ, R.P.B.; DE MELO, H.G.; and OLIVIER, M.-G. “Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating,” Electrochim. Acta, Vol. 124, p. 69–79, 2014.

CARANGELO, A.; CURIONI, M.; ACQUESTA, A.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F. Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 163, No. 10, p. C619-C626, 2016.

CARANGELO, A.; CURIONI, M.; ACQUESTA, A.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F. Cerium-Based Sealing of Anodic Films on AA2024T3: Effect of Pore Morphology on Anticorrosion Performance. Journal ofThe Electrochemical Society, Vol. 163, No. 14, p. C907-C916, 2016b.

CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERNANDES, S.C.M.; FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; GANDINI, A.; FERREIRA, M.G.S.; ZHELUDKEVICH M.L. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. Progress in Organic Coatings Vol. 75, p. 8–13, 2012.

COSTENARO, H.; QUEIROZ, F.M.; TERADA, M.; OLIVER, M.-G.; COSTA, I.; DE MELO, H.G. Corrosion protection of AA2524-T3 anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating. Key Engineering Materials, Vol. 710, p 210-215, 2016.

COSTENARO, H.; LANZUTTI, A.; PAINT, Y.; FEDRIZZI, L.; TERADA, M.; DE MELO, H.G.; OLIVIER, M.-G. Corrosion resistance of 2524 Al alloys anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. Surface & Coatings Technology, Vol. 324, p. 438-450, 2017.

COTE, J.; HOWLETT, E. E.; WHEELER, M. J.; LAMB, H. J. The Behavior of Intermetallic Compounds in Aluminum during Sulfuric Acid Anodizing, Part 1: AlMn, AlFe, AlMg2Si, AlCr Alloys. Plating, Vol. 56, No. 4, p. 386-394, 1969.

COTE, J.; HOWLETT, E. E.; LAMB, H. J. The Behavior of Intermetallic Compounds in Aluminum during Sulfuric Acid Anodizing Part 2: AlCu, AlMg, AlSi, AlTi, AlFeSi, AlZnMg Alloys. Plating, Vol. 57, No. 5, p. 484-496, 1970.

CURIONI, M.; MIERA, M. S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; FERGUSON, J. Macroscopic and Local Filming Behavior of AA2024 T3 Aluminum Alloy during Anodizing in Sulfuric Acid Electrolyte. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 155, No. 8, p. C387-C395, 2008.

CURIONI, M.; SKELDON, P.; KOROLEVA, E.; THOMPSON, G.E.; and FERGUSON, J. Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy, Journal of Electrochemical Society Vol. 156, p. C147–C153, 2009.

DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. Applied Surface Science, Vol. 172, No. 3, p. 312-322, 2001.

DECROLY, A.; PETITJEAN J.P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. Surface & Coatings Technology Vol. 194, p. 1–9, 2005.

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 Vol. 202, p. 3797-3807, 2008.

DE OLIVEIRA, E.I. Avaliação do desempenho de revestimentos híbridos modificados com inibidores no combate à corrosão de ligas de alumínio, Disertação de mestrado, São Paulo, 2015.

DOMINGUES, L.; FERNANDES, J. C. S.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G. S.; GUERRA-ROSA, L. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. Corrosion Science, Vol. 45, p. 149–160, 2003.

ERSHOV, S.; DRUART, M.-E.; POELMAN, M.; COSSEMENT, D.; SNYDERS, R.; OLIVIER, M.-G. Deposition of cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings. Corrosion Science, Vol. 75 p. 158–168, 2013.

GARCÍA-RUBIO, M.; LARA, M. P. DE; OCÓN, P.; DIEKHOFF, S.; BENEKE, M.; LAVÍA, A.; GARCÍA, I. Effect of postreatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films. Electrochimica Acta, Vol. 54, p. 4789–4800, 2009.

GARCÍA-RUBIO, M.; OCÓN, P.; CLIMENT-FONT, A.; SMITH, R.W.; CURIONI, M.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; LAVÍA, A.; GARCÍA, I. Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. Corrosion Science Vol. 51, p. 2034–2042, 2009b.

GARCÍA-RUBIO, M.; OCÓN, P.; CURIONI, M.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; LAVÍA, A.; GARCÍA, I. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. Corrosion Science, Vol. 52, p. 2219–2227, 2010.

GARCIA-VERGARA, S.J.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAKAKI, H. Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids. Applied Surface Science Vol. 254, p. 1534-1542, 2007.

GONZÁLEZ, J.A.; LÓPEZ, V.; BAUTISTA, A.; OTERO. E. Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. Journal of Applied Electrochemistry Vol. 29, p. 229-238, 1999.

GORDOVSKAYA, I.V.; HASHIMOTO, T.; WALTON, J.; CURIONI, M.; THOMPSON, G.E.; and SKELDON, P. Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075 T6 Alloy. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 161, No. 14, p. C601-C606, 2014.

GORMAN, J.D.; JOHNSON, S.T.; JOHNSTON, P.N.; PATERSON, P.J.K.; and HUGHES, A.E. The characterisation of ce-mo-based conversion coatings on al-alloys: part II. Corrosion Science, Vol. 38, No. 11, p. 1977.-1990, 1996.

GUADAGNIN, H. C. Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings, PhD Thesis, São Paulo, 2017.

GUMINSKI, R. D.; SHEASBY, P. G.; LAMB, H. J. Reaction rates of second-phase constituents in aluminium during etching, brightening and oxalic acid anodizing processes. Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol. 46, p. 44–48, 1968.

HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; PAEZ, M. A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; XHOU, X. Oxidation of Copper and Mobility of Copper Ions During Anodizing of an A1-1.5 wt.% Cu Alloy. Surface and Interface Analysis, Vol. 23, p. 892-898, 1995.

HINTON, B.R.W.; ARNOTT D.R.; RYAN N.E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. Metals Forum, Vol. 7, No. 4, p. 211-217, 1984.

HINTON, B.R.W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 180, p. 15-25, 1992.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; and MUSIANI, M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 157, No. 12, p. C452-C457, 2010.

HITZIG, J.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W.J.; and PAATSCH, W. AC - Impedance Measurements on Porous Aluminum Oxide Films. Corrosion Science, Vol. 24, No. 11/12, p. 945-952, 1984.

HITZIG, J.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W.J.; and PAATSCH, W. AC - Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. Journal of The Electrochemical Society. Vol. 133, No. 5, p. 887-892, 1986.

HOAR, T.P.; and WOOD, G.C.; The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. Electrochimica Acta, Vol. 7, p. 333-353, 1962.

HU, N.; DONG, X.; HE, X.; BROWNING, J.F.; SCHAEFER, D.W. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide, Corrosion Science 97, p 17-24. 2015.

HU, T.; SHI, H.; FAN, S.; LIU, F.; HAN. E.-H. Cerium tartrate as a pigment in epoxy coatings for corrosion protection of AA 2024-T3. Progress in Organic Coatings Vol. 105, p. 123–131, 2017.

HUGHES, A.E.; GORMAN, J.; HARVEY, T.G.; MCCULLOCH, D.; AND TOH, S.K. SEM and RBS characterization of a cobalt-based conversion coating process on AA2024-T3 and AA7075-T6. Surf. Interface Anal. Vol. 36, p. 1585-1591, 2004.

HUGHES, A.E.; SCHOLES, F.H.; GLENN, A.M.; LAU, D.; MUSTER, T.H.; and HARDIN, S.D. “Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al3+ ions,” Surf. Coatings Technol., Vol. 203, No. 19, p. 2927–2936, 2009.

HUGHES A.E.; BOAG A.; GLENN A.M.; MCCULLOCH D.; MUSTER T.H.; RYAN C.; LUO C.; ZHOU C.; THOMPSON G.E. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. Corrosion Science, Vol. 53, p. 27–39, 2011.

IGLESIAS-RUBIANES, L.; GARCIA-VERGARA, S.J.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; FERGUSON, J.; and BENEKE, M. “Cyclic oxidation processes during anodizing of Al-Cu alloys,” Electrochim. Acta, Vol. 52, No. 24, p. 7148–7157, 2007.

JEGDIC, B.V.; ZIVKOVIC, L.J.S; POPIC, J.P.; ROGAN, J.; BAJAT, J.B.; MISKOVIC-STANKOVIC, B.V. Corrosion stability of cerium-doped cataphoretic epoxy coatings on AA6060 alloy. Materials and Corrosion, Vol. 67, No. 11, p. 1173-1184, 2016.

KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; ADDISON, R.; WALDROP, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. Surface and Coatings Technology, Vol. 140, p. 58-66, 2001.

LAU, D.; GLENN, A.M.; HUGHES, A.E.; SCHOLES, F.H.; MUSTER, T.H.; and HARDIN, S.G. “Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, Part II: The role of localised reactions,” Surf. Coatings Technol., Vol. 203, No. 19, p. 2937–2945, 2009.

LE COZ, F.; ARURAULT, L.; DATAS, L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. Material Characterization, Vol. 61, p. 283 – 288, 2010.

LEE, E.; JEONG, Y.; KIM S. S-N Fatigue Behavior of Anodized 7050-T7451 Produced in Different Electrolytes. Metallurg. Mat. Transact, Vol. 43A, p. 2012-2011, 2012.

LEE, W.; PARK, S. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. Chemical Reviews, Vol.114, p. 7487−7556, 2014.

LIMA, M.V. Influência de uma etapa de pós-tratamento em banho com íons Ce e H2O2 sobre a microestrutura e resistência à corrosão de camada anodizada em liga de Al com e sem clad. Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

LIN C.; MADDELA s.; FAHRENHOLTZ W.G., and O’KEEFE M.J. Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminum Alloy 380. Vol. 2012, No. 9, p. 2012.

LÓPEZ, V.; BARTOLOMÉ, J.M.; ESCUDERO, E.; OTERO, A.E.; and GONZÁLEZ, J.A. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 153, No. 3, p. B75-B82, 2006.

MA, Y.; ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; CURIONI, M.; HASHIMOTO, T.; SKELDON, P.; THOMSON P.; FOWLES, M. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 158, No. 2, p. C17-C22, 2011.

MANSFELD F.; KENDIG, M. W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, p. 828-833, 1988.

MARZOCCHI, V.; IGLESIAS-RUBIANES, L.; THOMPSON, G.E.; BELLUCCI, F. The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid, Corrosion Reviews Vol. 25, p. 461–473. 2007.

MORALES, U.P.; LÓPEZ, E.V.; OTÁLORA, C.O. Basic aspects in the interpretation of the diagrams of electochemical impedance. DYNA, Vol. 77, No. 162, p. 13-19, 2010.

MORO, M.V. Estudo de técnicas de feixes iônicos para a quantificação do elemento químico boro. Dissertação de mestrado, São Paulo, 2013.

MORO, M.V. Perda de energia de íons leves (H+ and He+) na matéria: medidas de alta acurácia e comparação com o modelo de FEG. Tese de Doutorado, São Paulo, 2017.

NURSHAHIDAH ALI, XIAOFEI DUAN, ZHONG-TAO JIANG, BEE MIN GOH, ROBERT LAMB, ANTON TADICH, GÉRRARD EDDY JAI POINERN, DEREK FAWCETT, PETER CHAPMAN, PRITAM SINGH. “Surface and interface analysis of poly-hydroxyethylmethacrylate-coated anodic aluminium oxide membranes,” Appl. Surf. Sci., Vol. 289, p. 560–563, 2014.

ORAZEM, M.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 768, 2017.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium. OSHA 3373-10 (2009), United States Department of Labor, 2009.

PACHECO, L.G. Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Controle de Processos de Tratamento de Superfície no Setor Aeroespacial, Dissertação, Escola de Engenharia de Lorena, p. 156, 2007.

PAEZ, M. A.; BUSTOS, O.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; WOOD, G. C. Porous Anodic Film Formation on an Al-3.5 wt % Cu Alloy. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 147, No. 3, p. 1015-1020, 2000.

PALOMINO, L.E.M.; DE CASTRO, J.F.W.; AOKI, I.V.; DE MELO, H.G. Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 14, No. 4, p. 651-659, 2003.

PALOMINO, L.M.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I.V.; MONTEMOR, M.F.; DE MELO, H.G. Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. Corrosion Science, Vol. 51, p. 1238–1250, 2009.

PETROYIANNIS, P.V.; PANTELAKIS, S.G.; HAIDEMENOPOULOS, G.N. Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, Vol. 44, p. 70–81, 2005.

PF. PRODUCTS FINISHING. Overview: aerospace anodize finishes, Disponível em: http://www.pfonline.com/articles/overview-aerospace-anodize-finishes. Acesso em: 22 de junho 2019.

POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston: NACE, 2. ed., p.171, 1974.

PRADA RAMIREZ O.M.; QUEIROZ, F.M.; TERADA, M.; DONATUS, U.; COSTA, I.; OLIVIER, M.-G.; DE MELO, H.G. EIS investigation of a Ce- based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. Surf Interface Anal. p. 1–16, 2019. https://doi.org/10.1002/ sia.6633.

QUEIROZ, F. M.; MAGNANI, M.; COSTA, I. MELO, H. G. de. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. Corrosion Science, Vol. 50, p. 2646–2657, 2008.

RATEICK JR., R.G.; GRIFFITH, R.J.; HALL, D.A.; THOMPSON, K.A. Relationship of microstructure to fatigue strength loss in anodised aluminium-copper alloys. Materials Science & Technology, Vol. 21, No. 10, p. 1227-1235, 2005.

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). REACH Annex XVII: REACH Restricted Substance List (2019), European Union, 2019.

RIDER, A.N.; OLSSON-JACQUES, C.L.; ARNOTT, D.R. Influence of adherend surface preparation on bond durability. Surface and Interface Analysis, Vol. 27, No. 12, p. 1055-1063, 1999.

SAENZ DE MIERA, M.; CURIONI, M.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Preferential anodic oxidation of second phase constituents during anodizing of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. Surface and Interface Analysis, Vol. 42, p. 241–246, 2010.

SHARIFI GOLRU, S.; ATTAR, M.M.; RAMEZANZADEH, B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 24, p. 233–244, 2015.

SHOLES, 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, Vol. 253, p. 1770-1780, 2006.

SNIHIROVA, D.; LAMAKA, S.V.; MONTEMOR, M.F. “SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO3 microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates. Electrochimica Acta, Vol. 83, p. 439– 447, 2012.

STARKE JR., E.A.; STALEY, J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. Progress in Aerospace Sciences, Vol. 32, No. 2–3, p. 131-172, 1996

THE ALUMINUM ASSOCIATION. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys, 2007.

THOMPSON, G.E. Porousanodic alumina: fabrication, characterization and applications. Thin Solid Films, Vol. 297, p. 192–201, 1997.

THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SAKAIRI, M.; SKELDON, P.; ZHOU, X.; WOOD, G. C. Anodizing of aluminium alloys. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, Vol. 71, p. 228-238, 1999.

TOTTEN, G.E. AND MACKENZIE, D.S. Handbook of aluminum. Dekker, 2003.

TROMPETTE, J.L.; ARURAULT, L.; FONTORBES, S.; MASSOT, L. Influence of the anion specificity on the eletctrochemical corrosion of anodized aluminum substrates. Electrochimica Acta, Vol. 55, p. 2901-2910, 2010.

TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. Progress in Organic Coatings, Vol. 33, p. 91–100, 1998.

UHART, A.; LEDEUIL, J.B.; GONBEAUA, D.; DUPIN, J.C.; BONINO, J.P.; ANSART, F.; ESTEBAN. M. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy. Applied Surface Science, Vol. 390, p. 751–759, 2016.

VAN DEN BRAND, J.; BLAJIEV, O.; BEENTJES, P.C.; TERRYN, H.; DE WIT, J.H. Interaction of Ester Functional Groups with Aluminum Oxide Surfaces Studied Using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. Langmuir, Vol. 20. No. 15, p. 6318-6326, 2004.

WADA, K.; SHIMOHIRA, T.; YAMADA, M.; BABA, N. Microstructure of porous anodic oxide films on aluminium. Journal of Materials Science, Vol. 21, p. 3810-3816, 1986.

WANG, R.; WANG, L.; HE, C.; LU, M.; SUN, L. Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing. Surface & Coatings Technology, Vol. 360, p. 369–375, 2019.

WILSON, L.; HINTON, B. A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating, Australian Patent WO 88/06639, 1988.

XINGWEN YU, GUOQIANG LI. XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 364, p. 193–198, 2004.

XU, S.; WANG, Y. Estimating the effects of corrosion pits on the fatigue life of steel plate based on the 3D profile. International Journal of Fatigue, Vol. 72, p. 27–41, 2015.

YANG J, YANG Y, BALASKAS A, CURIONI M. Development of a chromium- free post-anodizing treatment based on 2-mercaptobenzothiazole for corrosion protection of AA2024T3. J Electrochem Soc., Vol. 164, No. 7, p. C376-C382, 2017.

YOGANANDAN, G.; PRADEEP PREMKUMAR, k.; BALARAJU, J. N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy. Surface & Coatings Technology, Vol. 270, p. 249–258, 2015.

YU, P.; HAYES, S.A.; O'KEEFE, T.J.; O'KEEFE, M.J.; and STOFFER, J.O. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems II. The Ce(III/IV)–H2O–H2O2/O2 Systems. Equilibrium Considerations and Pourbaix Diagram Calculations. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 153, No. 1, p. C74-C79, 2006.

ZHANG, W., FRANKEL, G. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. Electrochimica Acta, Vol. 48, No. 9, p. 1193–1210, 2003.

APÊNDICE A

As tabelas apresentadas a seguir correspondem aos resultados obtidos dos ajustes, com os circuitos equivalentes da Figura 5.32, dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras com os pós-tratamentos não apresentadas no capítulo 5.4.3.

Tabela A.1 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra HW 50C 20M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	Rs ($\Omega.cm^2$)	Cpw ($F.cm^{-2}$)	Rp ($\Omega.cm^2$)	CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega.cm^2$)	CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	nb
4	74,5					1,3E+08	7,1E-07	0,98
24	87,9					2,1E+08	7,1E-07	0,98
72	95,7					1,7E+08	7,4E-07	0,98
168	39,8		6,9E+02	2,0E-05	0,42	1,6E+08	7,5E-07	0,97
336	69,6	2,8E-09	6,7E+03	4,7E-06	0,42	2,1E+08	7,2E-07	0,97
672	131,5	3,0E-09	3,7E+04	4,2E-06	0,34	1,7E+08	7,0E-07	0,96
1008	80,7	2,9E-09	5,2E+04	2,2E-06	0,37	1,4E+08	6,9E-07	0,96
1344	67,4	2,7E-09	7,8E+04	1,2E-06	0,41	1,1E+08	6,8E-07	0,96
1680	66,9	2,5E-09	1,0E+05	7,5E-07	0,43	1,8E+08	6,6E-07	0,95

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.2 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce 50C 20M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	Rs ($\Omega.cm^2$)	Cpw ($F.cm^{-2}$)	Rp ($\Omega.cm^2$)	CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	np	Rb ($\Omega.cm^2$)	CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)	nb
4	92,3					1,2E+08	7,1E-07	0,98
24	82,4					1,6E+08	7,2E-07	0,98
72	84,0					1,4E+08	7,5E-07	0,97
168	63,5		1,2E+03	1,2E-05	0,45	1,3E+08	7,5E-07	0,97
336	75,5	4,2E-09	7,0E+03	3,0E-06	0,45	1,4E+08	7,2E-07	0,96
672	97,3	4,2E-09	1,8E+04	1,7E-06	0,45	1,9E+08	7,0E-07	0,96
1008	46,2	4,4E-09	3,2E+04	1,5E-06	0,43	1,5E+08	7,0E-07	0,95
1344	34,1	4,0E-09	4,8E+04	8,6E-07	0,47	1,5E+08	6,9E-07	0,95
1680	35,7	4,0E-09	6,6E+04	6,7E-07	0,48	1,6E+08	6,8E-07	0,95

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.3 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 25C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	72,0					1,4E+08	7,1E-07	0,98
24	79,8					1,6E+08	7,3E-07	0,96
72	81,6					1,1E+08	7,5E-07	0,94
168	48,7		1,4E+03	3,0E-05	0,45	1,6E+08	7,2E-07	0,95
336	67,3	5,4E-09	6,4E+03	8,1E-06	0,42	1,4E+08	7,0E-07	0,45
672	86,9	4,7E-09	2,9E+04	1,9E-06	0,43	1,4E+08	6,7E-07	0,94
1008	34,5	4,3E-09	5,6E+04	7,6E-07	0,49	1,5E+08	6,4E-07	0,93
1344	38,1	4,1E-09	7,3E+04	5,9E-07	0,50	1,4E+08	6,3E-07	0,92
1680	47,0	4,1E-09	8,0E+04	5,9E-07	0,49	1,4E+08	6,3E-07	0,92

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.4 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce10P 75C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	69,1		4,5E+03	2,4E-06	0,73	1,1E+08	6,9E-07	0,95
24	70,6		4,4E+03	1,8E-06	0,75	2,6E+07	7,1E-07	0,95
72	57,6		9,0E+03	2,3E-06	0,68	1,2E+06	6,3E-07	1,00
168	71,8	8,3E-09	2,8E+04	6,2E-06	0,40	1,3E+08	7,1E-07	0,95
336	92,2	7,2E-09	3,7E+04	1,5E-06	0,45	8,8E+07	6,9E-07	0,93
672	62,9	5,2E-09	4,0E+04	3,2E-07	0,60	8,8E+06	7,45E-07	0,87
1008	30,6	6,5E-09	6,7E+04	4,8E-07	0,60	1,1E+06	8,2E-07	0,88
1344	-	-	-	-	-	-	-	-
1680	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.5 - Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIS com os circuitos equivalentes da figura 5.32 para a amostra Ce5P 50C 2M em imersão em NaCl: 0,1M 0-5 semanas (de 4 até 672h), 0,5M 5-10 semanas (de 1008 até 1680).

Tempo (h)	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Cpw ($F.cm^{-2}$)**	**Rp ($\Omega.cm^2$)**	**CPEp ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**np**	**Rb ($\Omega.cm^2$)**	**CPEb ($F.cm^{-2}.s^{(n-1)}$)**	**nb**
4	90,7					7,2E+07	6,7E-07	0,93
24	82,6					1,0E+08	6,8E-07	0,93
72	94,5					9,6E+07	7,1E-07	0,92
168	63,0		2,3E+03	7,8E-06	0,49	8,4E+07	6,9E-07	0,94
336	59,7	4,0E-09	1,3E+04	2,9E-06	0,45	1,4E+08	6,5E-07	0,94
672	99,2	4,4E-09	2,9E+04	2,4E-06	0,41	1,4E+08	6,5E-07	0,94
1008	40,4	4,1E-09	3,7E+04	9,5E-07	0,48	5,6E+07	6,5E-07	0,93
1344	36,3	3,8E-09	5,7E+04	6,5E-07	0,50	1,2E+08	6,3E-07	0,93
1680	41,1	3,7E-09	7,1E+04	5,4E-07	0,51	1,2E+08	6,2E-07	0,93

Fonte: Próprio autor.