



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo de tratamentos superficiais à base de cério e moléculas de glicol para resistência à corrosão da liga AA 2024-t3 clad**

**WAGNER IZALTINO ALVES DOS SANTOS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo**  
**2016**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo de tratamentos superficiais à base de cério e moléculas  
de glicol para resistência à corrosão da liga AA 2024-t3 clad**

Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN

**WAGNER IZALTINO ALVES DOS SANTOS**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora:  
Profa. Dra. Isolda Costa

**São Paulo**  
**2016**

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

Como citar:

SANTOS, W. I. A. d. **ESTUDO DE TRATAMENTOS SUPERFÍCIAIS À BASE DE CÉRIO E MOLÉCULAS DE GLICOL PARA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AA 2024-T3 CLAD**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos, Wagner Izaltino Alves dos  
ESTUDO DE TRATAMENTOS SUPERFÍCIAIS À BASE DE CÉRIO E  
MOLÉCULAS DE GLICOL PARA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AA  
2024-T3 CLAD / Wagner Izaltino Alves dos Santos; orientadora  
Isolda Costa. -- São Paulo, 2016.  
158 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares, São Paulo, 2016.

1. Liga de Alumínio 2024-T3 Clad. 2. Tratamentos de  
Superfície de Cério. 3. Revestimento auto-regenerável. 4.  
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 5. Tratamentos de  
Superfície de moléculas de Glicol. I. Costa, Isolda, orient.  
II. Título.

## AGRADECIMENTOS

Eu agradeço grandemente à DEUS, por ter me ajudado no decorrer desse trabalho de pesquisa.

À Raquel, minha esposa, pelo apoio de forma incondicional em todas as etapas da minha formação acadêmica.

Aos meus pais, Ezequias e Elenita, os quais me incentivaram e me deram suporte desde a alfabetização no período pré-escolar até a finalização desse projeto de pesquisa. À minha avó, Tereza, à minha irmã, Paula, a minha filha, Sarah, e à todos os demais familiares que pela motivação e pelos abraços me apoiaram nesta minha jornada.

À Professora Doutora Isolda Costa, que com certeza foi a melhor orientadora que eu poderia ter tido e responsável por esses oito anos de amizade e trabalho em equipe, e também pelas correções e levantamentos de questões que culminaram na busca pelo novo. Obrigado Dra. Isolda.

Aos Doutores Lalgudi Ramanathan, Hercílio Gomes de Melo, Idalina Aoki, Fernanda Queiroz e Kellie Provazi pelas participações em bancas, contribuindo significativamente para esse trabalho apontando erros, sugerindo modificações e indicando os caminhos a serem traçados para que esse projeto de pesquisa alcançasse sucesso.

Aos Doutores José Mário Ferreira Jr., Renato Antunes, Célia Tomachuk e Mark Baker, pelas discussões dos resultados dessa pesquisa.

Aos Professores Doutores Luis Galego, Neusa Alonso, e Hercílio Gomes de Melo, pelas aulas e discussões de grande valia para as conclusões do meu trabalho. Aos amigos de laboratório, Zé Mário, Marcelo e Caio, pelas discussões calorosas e momentos de lazer. Aos colegas Luis Rossi, Rogério, Aline, João Vitor e demais companheiros de laboratório que de alguma maneira contribuíram para essa pesquisa. Aos amigos Nelson, Jesualdo, Alexandre e Luzinete por passarmos algumas horas em pescarias.

Ao IPEN/CNEN-SP pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar seus laboratórios e dependências.

Ao LNano pela oportunidade de utilização das dependências e equipamentos fundamentais nesse trabalho de pesquisa.

E à todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste caminhar. Obrigado, por ter tido a oportunidade de conhece-los. Deus abençoe à todos.

"A imaginação é mais importante que o conhecimento."

**Albert Einstein**

## RESUMO

SANTOS, W, I. A. ***Estudo de tratamentos superficiais à base de cério e moléculas de glicol para resistência à corrosão da liga AA2024-T3 Clad.*** 2016 158 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foram propostos tratamentos de superfície para proteção contra a corrosão do alumínio AA1230, material utilizado como revestimento (*clad*) da liga de alumínio AA2024, e as superfícies pós-tratamentos foram caracterizadas quimicamente, morfologicamente e eletroquimicamente. Os tratamentos tinham como meta serem de fácil aplicação, baixo custo, resistentes à corrosão e ambientalmente amigáveis. Os tratamentos pré-selecionados consistiram em imersão em soluções aquosas, seja com cério ou com moléculas de glicol, ou mesmo em etapas sequenciais, cada uma envolvendo um dos dois tipos de compostos, em temperaturas moderadas, seja a 70 °C ou solução em ebulição. Após seleção dos tratamentos com potencialidade para aplicação, as superfícies com os tratamentos selecionados foram caracterizadas. A morfologia da superfície pós-tratamentos foi caracterizada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição química foi analisada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). A caracterização da resistência à corrosão das superfícies com os tratamentos selecionados foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, a resistência à corrosão da liga AA1230 pós-tratamentos foi também investigada por ensaios de névoa salina. Foi observada nas superfícies tratadas em soluções contendo íons de cério a presença de precipitados contendo cério. O tratamento em solução contendo íons de cério mostrou ser altamente benéfico para a resistência à corrosão do alumínio indicando a formação de produtos de corrosão protetores sobre as partículas intermetálicas ricas em ferro após o início da corrosão localizada. O tratamento em solução contendo moléculas de glicol resultou na formação de um filme híbrido orgânico-inorgânico que ofereceu alta proteção à corrosão do substrato metálico. Foi testado então um tratamento em duas etapas,

primeiramente em solução com íons de cério e, em sequência, tratamento em solução com moléculas de glicol. O tratamento em duas etapas foi o que resultou em maior resistência à corrosão do substrato (AA1230) entre os testados. A incorporação de cério na camada de boemita (boemita dopada com cério) causou a modificação da morfologia desta e os íons de cério ao serem liberados desta camada e se precipitarem nas áreas catódicas após início do processo corrosivo, ofereceram uma reserva de proteção à corrosão para a superfície tratada. O tratamento em solução contendo propileno glicol resultou na formação de um produto híbrido sobre a superfície do alumínio 1230 que conferiu proteção adicional à superfície. Os tratamentos em duas etapas mostraram alta potencialidade para substituir os tratamentos de cromatos, sendo de fácil aplicação, baixo custo, alta resistência à corrosão, além de não gerarem produtos tóxicos para o meio ambiente.

## ABSTRACT

SANTOS, W, I. A. ***Study of surface treatments on cerium and glycol molecules for corrosion resistance of aluminum alloy AA2024-T3 Clad.*** 2016 158 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

In this work have been proposed surface treatments for corrosion protection of aluminum AA1230, AA1230 is used as coating (clad) of AA2024 aluminum alloy, and the post-treatments surfaces were characterized chemically, electrochemically and morphologically. The treatments had as goal to be easy to use, low cost, corrosion resistance and environmentally friendly. The preselected treatments, consisted in immersion in aqueous solutions, either with cerium or with glycol molecules, or sequential steps, involving each one of the two types of compounds, at moderate temperatures, i.e. 70 ° C or the boiling solution. After selection of treatments with potential for application, the surfaces with the selected treatments were characterized. The morphology of the treated surfaces was characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The characterization of corrosion resistance of the surfaces with the selected treatments was performed by electrochemical impedance spectroscopy. Furthermore, the corrosion resistance of the AA1230 alloy after treatments was also investigated by salt spray tests.

It was observed on surfaces treated in solutions containing cerium ions the presence of precipitates containing cerium. The cerium solution treatment proved to be highly beneficial to the corrosion resistance of aluminum indicating the protective corrosion products formation on iron intermetallic particles after the localized corrosion start. The glycol molecule solution treatment resulted in the formation of hybrid (organic-inorganic) film that offered high corrosion protection of the metal substrate. It was then tested a treatment in two steps, first in cerium ions solution and in sequence, treatment in glycol molecule solution. The two steps treatment resulted in higher corrosion resistance of the substrate (AA1230) among tested. The cerium incorporation in the boehmite

layer (boehmite doped with cerium) caused a morphology change of this layer and cerium ions when released from this layer, so it precipitates in the cathodic areas after the corrosion process start, and it also offered a corrosion protection reserve to the treated surface. The treatment in propylene glycol solution resulted in the formation of a hybrid product on the 1230 aluminum surface which conferred extra protection to the surface. The treatments in two steps showed high potential to replace chromate treatments because it is easy to use, low cost, high corrosion resistance, and do not generate toxic to the environment.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS</b>	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	22
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	23
3.1	O Alumínio e suas ligas	23
3.2	Camada natural camada de óxido de alumínio e corrosão do alumínio e suas ligas	25
3.3	Revestimentos de proteção contra a corrosão	27
3.4	Filmes de oxi/hidróxido de alumínio.	28
3.5	Revestimentos à base de cério	32
3.6	Revestimentos de óxi/hidróxido modificados com propileno glicol	35
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	37
4.1	Materiais	37
4.1.1	Liga de alumínio AA1230 (clad da liga AA2024-T3)	37
4.2	Métodos	38
4.2.1	Preparação dos corpos de prova	38
4.2.2	Ensaio de Névoa Salina	40
4.2.3	Caracterização Eletroquímica	40
4.2.4	Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).	41
4.2.5	Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM)	41
4.2.6	Caracterização química da superfície por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	41
4.2.7	Caracterização química da superfície por espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	42

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
5.1	Resultados preliminares	43
5.2	Caracterização da superfície do alumínio AA1230	47
5.3	Influências do tratamento hidrotérmico na modificação da superfície	56
5.4	Influência da adição de cério no tratamento hidrotérmico	70
5.5	Influência da adição de moléculas de glicol no tratamento hidrotérmico	88
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES</b>	<b>117</b>
6.1	Potencialidade da substituição dos revestimentos de cromatos	117
6.2	Mecanismos de formação dos filmes	125
6.3	Mecanismos de proteção do filmes	133
6.4	Resultados de névoa salina.	138
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>140</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>142</b>
<b>9</b>	<b>REFÊRENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>143</b>

**LISTA DE TABELAS**

	<b>Página</b>
4.1.1 Composição química da liga AA1230 usada como clad e submetida aos tratamentos de modificação da superfície.	37
4.2.1 Sequência do procedimento de polimento.	38
4.2.2 Descrição dos tratamentos de modificação da superfície testados neste estudo. Todos os corpos-de-prova tratados segundo os tratamentos de (2) a (13) foram primeiramente submetidos ao tratamento (1).	39
5.3.1 Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT 70 e HT 100.	63
5.4.1 Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HTCe70 e HTCe100.	79
5.5.1 Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras com tratamentos HT Gly70 e HT Gly100.	99
5.5.2 Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT Ce70 Gly70 e HT Ce70 Gly70	104
5.5.3 Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT 70/40, HT Ce70/40 e HT Gly70/40	107
5.5.4 Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HT 70 Gly70	110
5.5.5 Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HT Gly70	111
5.5.6 Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HT Ce70 Gly70	114

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Página</b>
<b>Figura 3.1.1</b>	Esquema simplificado do processo de cladeamento da liga AA7475-T761 [Santos, 2011].	24
<b>Figura 3.4.1</b>	(a) Estrutura da boemita [Fripiat, 1967] e (b) microscopia da estrutura boemita tipo lamelar sobre a folha de Al [Lui, 2011]	29
<b>Figura 3.4.2</b>	Micrografias da superfície da camada de oxi/hidróxido de alumínio formadas sobre (a) AA2024 á 95 °C [Gorman, 2002]	29
<b>Figura 3.4.3</b>	Difratogramas para a boemita e para a pseudo-boemita [Zyl, 1994]	31
<b>Figura 3.4.4</b>	Espectro de IR da camada de oxi/hidróxido de alumínio formada sobre a lliga AA2024 [Underhill, 2004]	31
<b>Figura 3.5.1</b>	Picos de XPS para o (a) O1s [Arnott, 1984] e para o (b) Ce3d [Amaya, 2012] de revestimentos à base de cério sobre ligas de alumínio.	32
<b>Figura 3.5.2</b>	Micrografia e resultados de EDS mostrando a precipitação de óxidos e/ou hidróxidos de cério sobre regiões ricas em ferro [Andreatta, 2012]	33
<b>Figura 3.5.3</b>	Micrografia de revestimento duplo sobre a liga AA6063 (a) antes e (b) após ensaio de névoa salina [Johansen, 2012].	35
<b>Figura 5.1.1</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1050 (a) antes e (b) depois da imersão em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl e ensaio de polarização anódica, e (c) espectro de EDS para um dos precipitados.	44

<b>Figura 5.1.2</b>	Diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 clad (AA1230) com três tipos de tratamento de conversão com cromo hexavalente, após 1 dia de imersão em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl.	45
<b>Figura 5.2.1</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do clad AA1230 polida, em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento e (c) análise química por EDS do precipitado indicado por seta	49
<b>Figura 5.2.2</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a primeira etapa de processo de limpeza (desengraxe alcalino em pH 9,5).	50
<b>Figura 5.2.3</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a segunda etapa de processo de limpeza (desengraxe alcalino em pH 13,5).	51
<b>Figura 5.2.4</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a terceira etapa de processo de limpeza (ataque ácido em pH 1).	52
<b>Figura 5.2.5</b>	Evolução do comportamento eletroquímico para o clad AA1230 após o processo de limpeza (3 etapas) durante 1, 2 e 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl. Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a superfície identificada como Base.	55
<b>Figura 5.2.6</b>	Espectros obtidos por XPS para a amostra Base. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de: (a) alumínio, (b) carbono e (c) oxigênio	56
<b>Figura 5.3.1</b>	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza e identificado como Base (a), (b) e (c) e processo de limpeza (Base) seguido por modificação por tratamento hidrotérmico HT 70 (d), (e) e (f).	57

- Figura 5.3.2** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT100 (a) e HT 70 (b). 59
- Figura 5.3.3** Morfologia da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) após limpeza (Base), (b) HT 70 e (c) HT 100, antes do ensaio de corrosão e após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguido por polarização anódica, para as condições (d) Base, (e) HT 70 e (f) HT 100. 61
- Figura 5.3.4** Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a superfície do alumínio AA1230 após tratamentos de preparação da superfície (Base) e o mesmo tratamento seguido pelo tratamento hidrotérmico (HT 70) ou (HT 100) após 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 62
- Figura 5.3.5** Diagramas de Nyquist (a) e Ângulo de Fase de Bode (b) para a superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) com tratamento HT 70 e após 1 dia, 2 dias e 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 65
- Figura 5.3.6** Diagramas de Nyquist (a) e Ângulo de Fase de Bode (b) para o alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) com tratamento HT 100 e após 1 dia, 2 dias e 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 66
- Figura 5.3.7** Espectros por XPS para a superfície do alumínio AA1230 pós tratamento hidrotérmico a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (HT 70); região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio e; para a superfície pós tratamento hidrotérmico a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (HT 100) mostrando a região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (c) alumínio e (d) oxigênio. 69
- Figura 5.3.8** Espectros de FTIR para a superfície do alumínio AA1230 com tratamentos hidrotérmicos HT 70 e HT 100. 70
- Figura 5.4.1** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) (a) antes da modificação pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70, (b) modificada pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70 e (c) resultado de EDS da composição química do precipitado indicado pelo ponto 1 na imagem b. 71

- Figura 5.4.2** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza identificada Base (a), (b) e (c) e modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70 (d), (e) e (f). 73
- Figura 5.4.3** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT70 (a), HT Ce70 (b),(c - maior aumento), HT Ce100 (d), resultado de EDS para o ponto 1 da imagem c (e) e resultado de EDS para o ponto 1' da imagem d (f). 76
- Figura 5.4.4** Morfologia da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) após limpeza (Base), (b) HT 70 e (c) HT Ce70, antes do ensaio de corrosão e (d), após limpeza (Base), (e) HT 70 e (f) HT Ce70, após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguido por polarização anódica. 77
- Figura 5.4.5** Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024) após limpeza (Base), e tratamentos hidrotérmicos HT 70, HT Ce70 e HT Ce100 após 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 80
- Figura 5.4.6** Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clada da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 2 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 82
- Figura 5.4.7** Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clada da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 3 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 84
- Figura 5.4.8** Espectros de FTIR para as superfícies pós tratamentos hidrotérmicos HT 70 e HT 100. 86
- Figura 5.4.9** Espectros obtidos por XPS para a superfície após tratamento HTCe70: região de resposta para energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) cério, e para superfície pós tratamento HTCe100 região de resposta para energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (e) oxigênio, (f) cério. 87

- Figura 5.5.1** (a) Morfologia observada e (b) estrutura proposta por Inoue [1991], (c) estrutura proposta por McMahon [1996] para a interação de glicol com a boemita e (d) imagem da superfície da liga AA1230 após tratamento hidrotérmico em meio contendo moléculas de glicol (HT Gly70). 89
- Figura 5.5.2** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza identificada Base (a) e (b) e modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT Gly70 (c), (d). 90
- Figura 5.5.3** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT 70 (a), HT Gly70 (b) e HT Gly100 (c) e (d – destaque para o intermetálico). 91
- Figura 5.5.4** Possibilidades de reações da degradação do propileno glicol [Wang 2011]. 92
- Figura 5.5.5** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelos tratamentos HTCe70 (a), HTCe70 Gly70 (b), HTCe100 (d), HTCe100 Gly70 (e) e EDS para o ponto 1 na imagem b (c) e ponto 1' na imagem e (f). 93
- Figura 5.5.6** Morfologia da superfície de AA1230 (clad da liga AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) HT Gly70, (b) HT Gly100 e (c) HT Ce70 Gly70, antes do ensaio de corrosão e (d), HT Gly70, (e) HT Gly100 e (f) HT Ce70 Gly70, após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguidos por polarização anódica. 95
- Figura 5.5.7** Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA1230) após tratamento de preparação da superfície (Base), e tratamentos hidrotérmicos HT Gly70, HT Gly100, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70 seguidos por 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. 98
- Figura 5.5.8** Modelos propostos na literatura para tratamentos com filmes duplos e filmes sol-gel com defeitos superficiais. 101

- Figura 5.5.9** Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com o tratamento HT 70/40, HT 70, HT Gly70/40, HT Gly70 e HT 70 Gly70 após 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. 105
- Figura 5.5.10** Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com o tratamento HT 70/40, HT Gly70/40, HT Ce70/40, HT Ce70 Gly70 e HT 70 Gly70 após 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. 106
- Figura 5.5.11** Espectros de FTIR para amostras com os tratamentos hidrotêmicos Gly70, HT Gly70/40, HT Gly100 (a) e HT 70, HT 70/40, HT 70 Gly70 (b) 108
- Figura 5.5.12** Espectros obtidos por XPS para amostra com tratamento HT 70 Gly70. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) carbono. Espectros obtidos por XPS para amostra com tratamento HT Gly70. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (d) alumínio (e) oxigênio, (f) carbono. 112
- Figura 5.5.13** Espectros obtidos por XPS para a superfície com tratamento HTCe70 Gly70: região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) carbono, (d) cério e (e) nitrogênio. 115
- Figura 6.1.1** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do *clad* AA1230 tratada em solução de ácido crômico (Cr VI – Alodine) em diferentes aumentos (a) menor aumento, com detalhe de uma partícula intermetálica e (b) maior aumento da camada de cromato. 118
- Figura 6.1.2** Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos CrVI Alodine, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70 em comparação após 1 dia de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl 120
- Figura 6.1.3** Diagrama de Nyquist para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para a superfície com o tratamento Cr VI Alodine após 1, 2 e 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. 121

<b>Figura 6.1.4</b>	Diagramas de E-pH para o cério: (a) original - Pourbaix e (b) revisado proposto por Hayes [2002].	122
<b>Figura 6.1.5</b>	Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para a superfícies com o tratamento HT Ce70 Gly70 antes e após incisão de 1 a 10 dias de imersão em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl.	124
<b>Figura 6.1.6</b>	Valores de modulo das impedâncias (Z) na frequência 100 mHz para a amostra HT Ce70 Gly70 antes e após incisão de 1 a 10 dias de imersão em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl.	125
<b>Figura 6.2.1</b>	Modelo proposto para a formação dos filmes de oxi/hidróxido de alumínio sobre a matriz por tratamento hidrotérmico em água.	127
<b>Figura 6.2.2</b>	Modelo proposto para a formação dos filmes de oxi/hidróxido de alumínio na região de partículas intermetálicas ricas em ferro por tratamento hidrotérmico em água	128
<b>Figura 6.2.3</b>	Diagrama Potencial-pH para o alumínio em meio aquoso à 25 °C (linha contínua) e à 90 °C (linha pontilhada) [Zeng, 1998].	129
<b>Figura 6.2.4</b>	Modelo proposto para a formação de filmes complexos cério-alumínio de estrutura esférica (nódulos) sobre a matriz do alumínio 1230 por tratamento hidrotérmico em contendo íons de cério.	131
<b>Figura 6.2.5</b>	(a) Modelo proposto para a formação de filmes de estrutura lamelar de oxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol sobre a matriz do alumínio 1230 por tratamento hidrotérmico em contendo íons de glicol e (b) modelo proposto na literatura para a interação de boemita com moléculas de glicol [Ioune, 2004]	132
<b>Figura 6.2.6</b>	Modelo proposto para a formação de filmes de estrutura lamelar de oxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol sobre a matriz do alumínio 1230 por tratamento hidrotérmico em contendo íons de glicol após tratamento hidrotérmico contendo íons de cério.	133

<b>Figura 6.3.1</b>	Modelo proposto para a formação dos revestimentos e circuito equivalente utilizado para os ajustes dos resultados de impedância para os tratamentos Base, HT70, HT100, HTCe100, HTGly70, HTGly100, HT70/40, HTCe70/40, HTGly70/40, HT70Gly70 e CrVI Alodine sobre o alumínio 1230.	134
<b>Figura 6.3.2</b>	Modelo proposto para a formação do revestimento e circuito equivalente utilizado para os ajustes dos resultados de impedância para o tratamento HTCe70 sobre o alumínio 1230.	135
<b>Figura 6.3.3</b>	Mecanismo de proteção contra a corrosão liberação controlada por variação de pH do revestimento formado pelo tratamento HTCe70 sobre o alumínio 1230.	136
<b>Figura 6.3.4</b>	Modelo proposto para a formação do revestimento e circuito equivalente utilizado para os ajustes dos resultados de impedância para o tratamento HTCe70Gly70 sobre o alumínio 1230.	137
<b>Figura 6.4.1</b>	Fotografias das superfícies das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina segundo a ASTM-B117.	139

## 1 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A superfície de um material pode ser definida como a camada superior de átomos de superfície que interage com as outras fases (gases, líquidos ou sólidos) no ambiente. A reatividade da superfície determina o comportamento do material na sua função pretendida [Vickerman, 1997]. Assim, o comportamento de superfície de um material é crucial para o seu desempenho em muitas aplicações.

A propriedade de resistência à corrosão de um material é tão importante quanto as suas propriedades mecânicas e térmicas e, portanto, é um aspecto crucial da caracterização das propriedades de um material.

O alumínio e suas ligas possuem uma excelente relação resistência/peso e têm sido amplamente utilizados em numerosas aplicações. A camada de óxido de alumínio que se forma naturalmente em presença de uma grande variedade de meios, proporciona uma boa resistência à corrosão do alumínio e suas ligas [Vargel, 2004]. No entanto, certas condições ambientais, tais como, atmosfera corrosiva, temperatura, umidade e contaminantes afetam o comportamento do material frente à corrosão, o que pode reduzir a vida útil do mesmo incapacitando-o para a finalidade a que foi destinado. O material, todavia, pode ser protegido contra a corrosão, através de tratamentos de superfície. Por esse motivo, torna-se importante que após tratamentos de modificação da superfície que visam o aumento da resistência à corrosão, esta propriedade seja avaliada para que o efeito destes tratamentos seja bem compreendido.

Tradicionalmente, o uso de cromo hexavalente, através do método de conversão química, tem sido utilizado para proporcionar revestimentos de proteção sobre superfícies metálicas para aplicações aeroespaciais. Tais tratamentos resultam em revestimentos com excelente desempenho frente à corrosão, os quais apresentam uma propriedade de grande importância, que é a capacidade de auto regeneração do revestimento quando este é atacado. Além dessa propriedade, os tratamentos de conversão são de baixo custo, facilidade de manipulação e controle dos banhos [Revie, 2006, Frankel, 2001; Zhao, 1998; Campestrini, 2001a, b].

No entanto, a toxicidade e o alto custo envolvido nos tratamentos dos rejeitos provenientes do processo de cromatização vêm limitando o uso desse tratamento desde a década de 1980, além dos efeitos cancerígenos dos resíduos gerados. Xianglin *et al.* [1994] observaram que os íons  $\text{Cr}^{6+}$  não reagem com o DNA humano, porém sugeriram que os íons  $\text{Cr}^{5+}$  produzidos pela redução dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  danificam o DNA. Além disso, a exposição a cromatos por inalação tem sido relacionada com o câncer de pulmão.

A cromatização amarela, como o tratamento de conversão química à base de  $\text{Cr}^{6+}$  é conhecida no meio industrial, está proibida em diversas aplicações nas indústrias automobilística e de eletrodomésticos. Esta proibição se aplica tanto a ligas de alumínio como a galvanizados. A União Européia se manifestou por meios de suas diretivas, como a RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), a 2002/95/EC [2003] que proibiu a utilização de produtos perigosos, entre eles o cromo hexavalente, nos processos de fabricação de produtos. Nos EUA, a EPA (*Environmental Protection Agency*) é o principal órgão regulador do uso de cromatos [EPA, 1995].

A indústria aeronáutica ainda tem permissão para usar tratamentos à base de cromo hexavalente por motivos de segurança por ser considerada uma área estratégica, como também é o caso das indústrias aeroespacial e militar. Todavia, muito se tem pesquisado em procura de alternativas economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis para substituição dos tratamentos à base de cromo hexavalente para as indústrias que ainda utilizam estes tratamentos.

A busca por tratamentos alternativos para os processos que geram resíduos tóxicos tem grande interesse para as indústrias e pesquisas em colaboração com a comunidade acadêmica que vêm sendo realizadas. Além de se procurar alternativas ambientalmente amigáveis, estas devem também proporcionar resistências à corrosão similar a custos aceitáveis para serem viáveis.

Várias pesquisas realizadas com o objetivo de substituição do tratamento de cromatização sobre as ligas de alumínio envolveram tratamentos à base de silanos [Palomino, 2006, 2009; Trabelsi, 2005; Cabral, 2005], tratamentos com camada e moléculas auto-organizáveis [Wang, 2005; Maege, 1998; Reis, 2006; Yoshikawa, 2009; Izaltino, 2009; Souza, 2009, 2010], e

outros tipos de alternativas, como por exemplo revestimentos á base de cério [Santos, 2011; Gorman, 2002; Izaltino, 2012; Santos, 2011; Pereira, 2008; Hinton, 1984; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Santos, 2011; Hinder, 2014]

Neste trabalho, foram pesquisados tratamentos de modificação da superfície do *clad* (AA1230) sobre a liga de alumínio AA2024-T3 por tratamentos hidrotêmicos com íons de cério e/ou moléculas de propileno glicol. O tratamento que combinou etapas de tratamento em solução com íons de cério e propileno glicol resultou na formação de revestimento híbrido com características orgânicas e inorgânicas. Esta foi a principal contribuição original desta pesquisa.

A justificativa para essa pesquisa é a necessidade de substituição de tratamentos à base de cromo hexavalente para proteção à corrosão de ligas de alumínio. A singularidade desta pesquisa foi o uso combinado de tratamentos hidrotêmicos com íons de cério e moléculas de glicol por metodologia simples, econômica e de fácil execução para obtenção de revestimento híbrido com excelente propriedade de resistência à corrosão.

## **2 – OBJETIVO**

O objetivo do presente trabalho é propor, investigar e caracterizar quanto a morfologia, composição química e proteção contra a corrosão, tratamentos de modificação da superfície da liga de alumínio AA2024-T3 clad (AA1230) ambientalmente amigáveis e inofensivos à saúde humana. Além disso, comparar o efeito destes tratamentos na resistência à corrosão em relação à ao tratamento de passivação com cromo hexavalente (cromatização amarela).

### 3 - REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Alumínio e suas Ligas

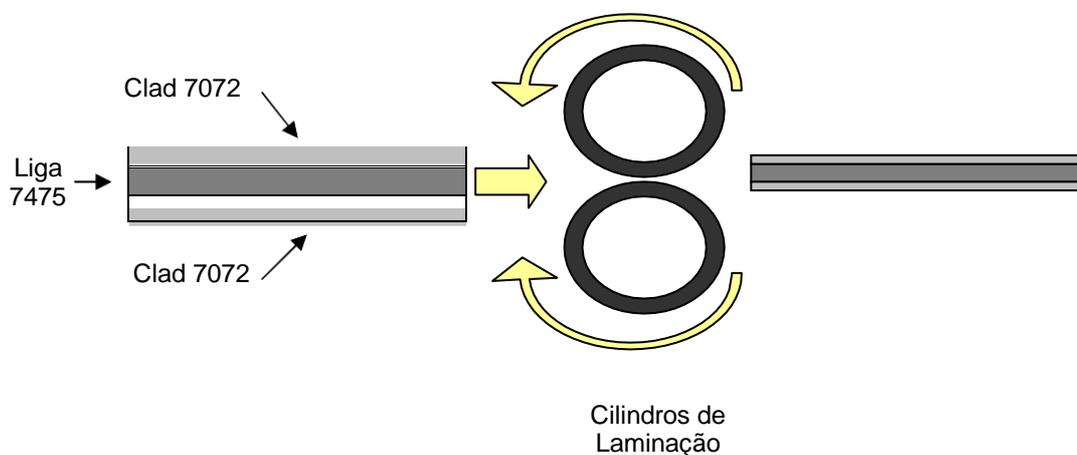
A produção de alumínio e suas ligas vem aumentando devido à inovação e ao desenvolvimento de suas aplicações e do consumo mundial [Vargel, 2004]. O consumo no setor automotivo tem aumentado muito nos últimos anos. Isto se deve às suas propriedades altamente vantajosas como baixa densidade ( $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ); alta resistência/peso; alta refletividade de luz e calor; condutividade térmica e elétrica; resistência à corrosão; facilidade de usinagem e conformabilidade; diversidade de ligas e semi-produtos; facilidade de reciclagem; não-toxicidade e a sua adequação para tratamentos de superfície [Vargel, 2004 e Fisher, 2009].

Apesar dessas propriedades, o alumínio puro apresenta baixa resistência mecânica, o que o torna inadequado para certas aplicações, particularmente no setor aeroespacial. O desenvolvimento de ligas de alumínio buscou a melhoria destas propriedades, sem sacrificar muito das outras qualidades [Talbot, 2007]. Outra razão para o desenvolvimento de ligas de alumínio foi o fato que a camada superficial de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), formada instantaneamente quando o alumínio e suas ligas entram em contato com o ar, e proporciona resistência à corrosão, também dificulta o processo de soldagem. No entanto, a melhoria em certas propriedades depende dos elementos de liga utilizados.

As ligas são normalmente classificadas como fundidas ou conformadas. A fabricação de ligas fundidas normalmente consiste em verter a mistura de metais fundidos em um molde para dar-lhe forma. Estas são usadas principalmente na indústria automotiva. Uma liga conformada, a frio ou a quente, pode sofrer tratamento térmico subsequente [Revie, 2006 e Fisher, 2009].

O material usado neste estudo para avaliação do efeito de tratamentos da superfície é o alumínio comercialmente puro, classificado como AA1230. Este material é usado como revestimento sobre a liga AA2024 na indústria aeronáutica por apresentar maior resistência à corrosão do que a liga AA2024.

O processo de revestimento é conhecido em inglês como “*cladding*” mas este termo tem também sido usado em português como cladeamento. Este processo é ilustrado em esquema simplificado mostrado na figura 3.1.1, no caso desta figura, para uma liga da série 7xxx [Santos, 2011]. Por este motivo, ligas com revestimentos obtidos por este processo são conhecidas pelo nome da liga seguido pela palavra *clad*. A liga AA2024-T3 clad tem o alumínio comercialmente puro, AA1230, como a camada de revestimento da liga AA2024-T3. As ligas AA2024 possuem melhores propriedades mecânicas do que o alumínio comercialmente puro e este, em contrapartida, apresenta maior resistência à corrosão e maior ductilidade que a AA2024. O principal elemento de liga da AA2024 é o cobre, porém o magnésio e o manganês são também adicionados como elementos ligantes [Talbot, 2007]. Estes são responsáveis pela resistência mecânica das ligas da série 2xxx. Todavia, vale ressaltar que o material que é submetido aos tratamentos de superfícies investigados é o alumínio comercialmente puro, AA1230 usado como Clad na liga AA2024-T3 Clad.



**Figura 3.1.1** – Esquema simplificado do processo de cladeamento da liga AA7475-T761 [Santos, 2011].

### 3.2. Corrosão do alumínio e suas ligas

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é formado instantaneamente quando o alumínio ou suas ligas são expostos a meios contendo oxigênio (Equação 3.2.1). A camada formada, todavia, possui apenas alguns nanômetros de espessura. Estes filmes finos reduzem as taxas de corrosão [Darwich, 2012; Mattsson, 1989, Davis, 1993] porém são muito finos para resistirem a meios de agressividade média ou elevada.



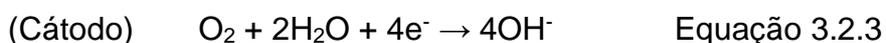
Diagramas potencial versus pH (E-pH) ou diagramas de Pourbaix são muito usados para se avaliar as fases estáveis dependendo das condições do meio (pH e caráter oxidante ou redutor do meio). Todavia, a presença de cloretos no meio causa modificações no diagrama e estes precisam ser corrigidos para que o seu efeito seja considerado, uma vez que possui grande tendência a romper a camada de óxido localizadamente.

A camada de óxido é capaz de proteger o alumínio contra a corrosão em muitos meios, sendo conhecida como camada passiva. Segundo os diagramas de Pourbaix simplificados, quando o alumínio é imerso em soluções aquosas com pH na faixa entre 4 e 9, o óxido de alumínio é a fase estável. No entanto, para soluções com pH abaixo de 4 ou acima de 9, o óxido não é estável e a corrosão do alumínio ocorre espontaneamente. O processo de corrosão inicia-se com a quebra do filme passivo nas camadas atômicas mais externas, pelo motivo de que fora da faixa de passividade do filme, o mesmo torna-se instável e solúvel [Sukiman, 2013 e Szklarska, 2002].

No caso de meios com íons agressivos, como íons cloreto, o óxido é atacado localmente, nas regiões mais frágeis do mesmo [Kamaraj, 2008 e Izaltino, 2012].

As reações eletroquímicas do processo de corrosão do alumínio e suas ligas geralmente ocorrem em meios aquosos, e podem ser representadas pelas equações 3.2.2 e 3.2.3. O produto de corrosão formado à temperatura ambiente é um hidróxido de alumínio amorfo, e esta reação favorece o

aumento do pH nas áreas catódicas e diminuição nas anódicas [Vargel, 2004; Twite, 1998; Ramanathan, 1988 e Gentil, 1982].



A corrosão afeta a aparência, a composição química e a morfologia da superfície e/ou as propriedades mecânicas do material metálico [Fisher, 2009; Vargel, 2004]. Como já mencionado anteriormente, a taxa e o modo da degradação variam dependendo das condições do meio, tais como, o pH, a temperatura, caráter oxidante, entre outros.

A corrosão por pite é uma das principais formas observadas no alumínio e suas ligas [Revie, 2008]. Normalmente os pites aparecem em duas formas, profundos e estreitos ou rasos e largos. Os pites profundos são muito perigosos comprometendo as propriedades do material e resultando geralmente em falhas que podem ser catastróficas.

Niemi [2005] sugere que em eletrólitos que apresentem traços de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , estes podem se depositar sobre a superfície de alumínio e dar início a corrosão por pite. Em seguida, favoreceriam o aprofundamento do pite, pois o contato elétrico de dois metais com potenciais diferentes em presença de um eletrólito resulta no acoplamento galvânico dando início ao processo de corrosão. No processo de corrosão em meios aquosos e aerados, o aumento do pH nas regiões catódicas favorece a precipitação de hidróxidos, no caso do alumínio sob a forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [Vargel, 2004].

Regiões de descontinuidade e/ou defeitos na camada de óxido são geradas nas regiões de precipitados em consequência da adição de elementos de liga ou pela presença de impurezas. Estas são as regiões de maior susceptibilidade ao rompimento ou dissolução do óxido, e o ataque localizado pode resultar em pites profundos [Cao, 2011].

Conforme já mencionado, a camada de óxido formada instantaneamente sobre as ligas de alumínio não é suficiente para resistir à corrosão em meios agressivos [Revie, 2008]. Portanto, a busca por tratamentos de proteção contra a corrosão das ligas de alumínio é fundamental.

### 3.3. Revestimentos para a proteção contra a corrosão

Vários métodos de proteção têm sido estabelecidos para melhorar o desempenho frente à corrosão dos materiais metálicos, como revestimentos de proteção anódica e/ou catódicas. No caso do alumínio e suas ligas, os processos mais amplamente utilizados e eficazes são os de conversão química. Muito usados são os de anodização ou de cromatização que transformam a superfície do metal em óxidos, por exemplo, cromatos, no caso da cromatização e óxidos de alumínio no caso da anodização [Vargel, 2004; Revie, 2006].

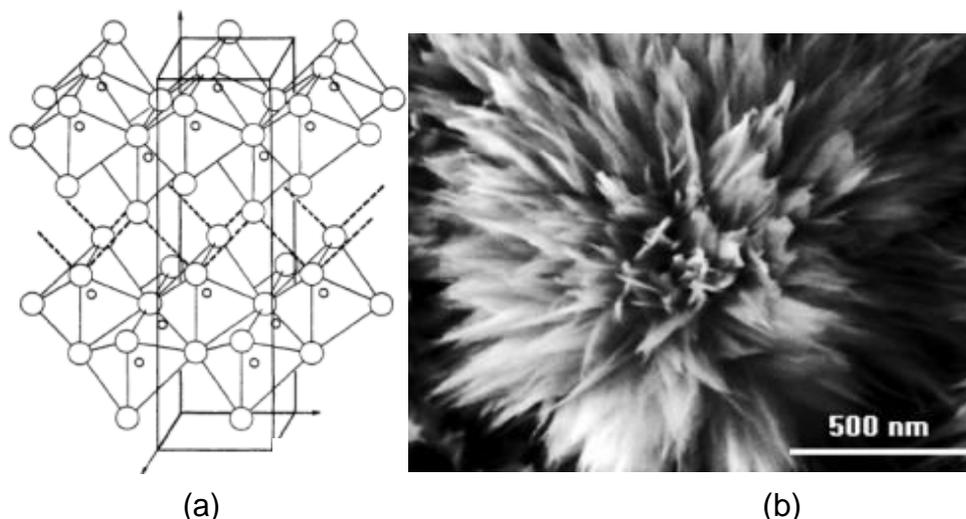
Os principais tipos de tratamentos por conversão química resultam na formação de uma camada de óxido/cromato utilizando banhos ácidos ou alcalinos e/ou banhos de ácido crômico. Além de atender os rigorosos requisitos de resistência à corrosão para a especificação militar de acordo com a norma MIL-C-81706 e com uma natureza autocura, os revestimentos à base de cromato apresentam várias outras vantagens, como: servir de camada base para tintas e adesivos, possuir baixo custo, facilidade e rapidez de aplicação [Vargel, 2004; Johansen, 2012; Campestrini, 2001; Santos, 2010]. No entanto, devido à presença de cromo hexavalente nos banhos, estes processos resultam em problemas ambientais e para a saúde humana ao gerarem resíduos tóxicos e cancerígenos [Campestrini, 2001]. Os compostos de cromo hexavalente são altamente solúveis em água, tornando difícil o tratamento dos rejeitos do processo. Consequentemente, os custos associados com a proteção do operador e a eliminação segura dos rejeitos para o ambiente são muito elevados. Devido a restrições de agências do meio ambiente como a *Environmental Protection Agency* (EPA), tem havido crescente interesse no desenvolvimento de tratamentos ambientalmente amigáveis e de baixo custo, com desempenho similar ao obtido com os tratamentos que envolvem compostos de cromo hexavalente [Twite, 1998].

### 3.4. Filmes de oxi/hidróxido de alumínio.

Tratamentos hidrotérmicos de superfícies de alumínio resultam na formação de um produto óxido hidratado (oxi/hidróxido) de alumínio com fórmula estrutural  $\text{AlOOH}$ , conhecido como boemita ou pseudo-boemita. Estes tratamentos são utilizados para selagem de porosidades das camadas anodizadas o que aumenta a resistência à corrosão da camada obtida. Na superfície de alumínio a reação que resulta na formação de boemita ou pseudo-boemita geralmente inicia-se nos contornos de grãos, onde a dissolução do alumínio é mais suscetível, e propaga-se para a superfície. A literatura indica que a formação de camada de boemita ou pseudo-boemita sobre toda a superfície pode melhorar a resistência à corrosão do alumínio em até 100 vezes [Burwell, 1948], o que se dá devido à hidratação da camada de óxido de alumínio [Hartm1956].

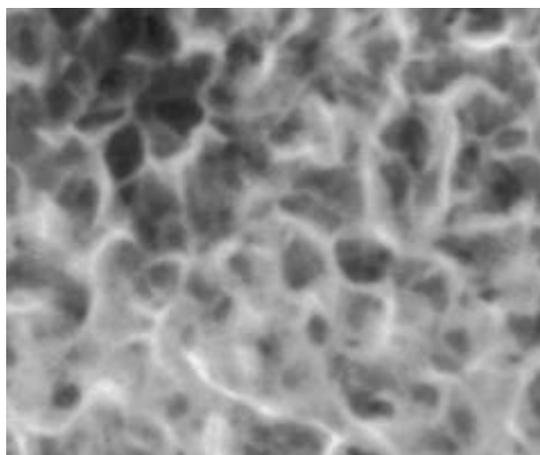
A boemita possui estrutura ortorrômbica por meio da qual os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão ligados a outras camadas em forma de *zig-zag* por pontes de hidrogênio formando estruturas lamelares, como ilustrado na Figura 3.4.1, [Liu, 2008; Liu, 2011; Yu, 2009].

Estudo realizado por Altenpohl [1962] sugeriu que a formação da boemita é dependente de um número de fatores, incluindo a resistividade da água (deionizada); a faixa de pH (entre 4 e 11); a temperatura e a duração do tratamento. Em geral, o revestimento mais espesso e mais protetor foi obtido para o tratamento realizado em vapor de água (120 °C) durante 15 horas [Altenpohl, 1962]. Em outro estudo que investigou a formação do revestimento sobre o alumínio a temperaturas entre 60 °C e 70 °C foram identificadas três fases na camada formada, a saber: (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa; (2)  $\gamma\text{-AlOOH}$ , boemita e (3) produto precipitado do óxido de alumínio hidratado, sob a forma  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que pode variar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [Hart, 1956; Gorman, 2002].



**Figura 3.4.1** – (a) Estrutura da boemita [Fripiat, 1967] e (b) micrografia da estrutura boemita tipo lamelar sobre folha de Al [Lui, 2011]

A figura 3.4.2 mostra uma micrografia que ilustra a morfologia da camada de boemita formada sobre a liga AA2024 por tratamento hidrotérmico a 95 °C . Nota-se uma morfologia lamelar e porosa sobre toda a superfície da liga de alumínio tratada. Este produto consiste de boemita/pseudo boemita devido à hidratação do óxido de alumínio.



**Figura 3.4.2** – Micrografias da superfície da camada de oxi/hidróxido de alumínio formadas sobre a liga AA2024 por tratamento hidrotérmico a 95 °C [Gorman, 2002].

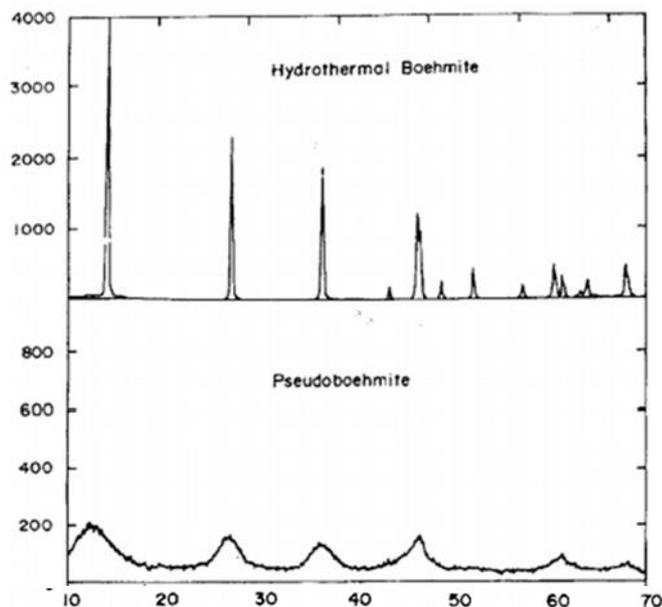
A razão entre o oxigênio e o alumínio (O/A) para estruturas de boemita é de 2:1; todavia, Gorman *et al* [2002] observaram uma estrutura da boemita sobre a a liga AA2024 (figura 3.4.2) com razão de O/Al diferente. Nesta última foi observado um maior grau de hidratação da camada formada, o que pode estar relacionado com a mudança de fase de boemita para hidróxido de

alumínio. Outra justificativa para um maior grau de hidratação da superfície é a formação da pseudo-boemita (menos cristalizada do que a boemita), que possui a mesma fórmula estrutural da boemita, mas com uma quantidade variável de água entre os seus cristais octaédricos, o que aumenta a sua densidade de cristalização [Alexander, 2002; Tettehorst, 1980; Kloprogge, 2006]. Rider & Arnot [2000] sugeriram que a pseudoboemita possui porosidade maior do que a boemita e que tal morfologia poderia promover melhoria nas propriedades de ancoragem da superfície, especialmente para filmes orgânicos.

A partir de imagens obtidas por MEV não é possível identificar diferenças entre a boemita e a pseudo-boemita. As diferenças estruturais podem ser reconhecidas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IR). A investigação do espectro O1s em XPS por Kloprogge *et al* [2006] mostrou uma proporção de 1:1 entre o oxigênio e grupos hidroxilas para boemita. Todavia, para a pseudo-boemita a concentração de hidroxila e água foi ligeiramente maior que a de oxigênio, o que sugere que alguns dos átomos de oxigênio são substituídos por grupos de hidroxila e por água na pseudo-boemita.

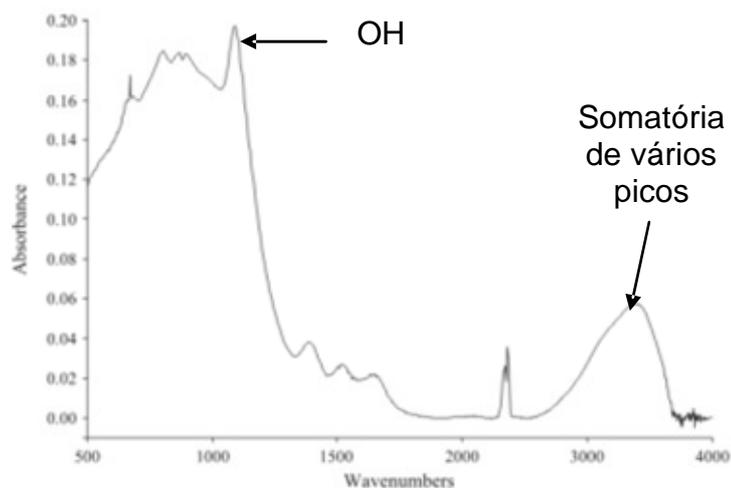
Zhang *et al* [2008] sugeriram que os picos dos padrões de difração para a boemita são mais estreitos e que a largura do primeiro pico é bem menor do que a do pico observado para a pseudo-boemita, o que pode estar associado à ordem cristalina [Mortera, 1992]. Tais hipóteses são apoiadas por descobertas de Zyl *et al* [1994], como ilustrado na Figura 3.4.3.

A caracterização de oxi/hidróxido de alumínio por espectroscopia de infravermelho foi objeto de estudo realizado por Underhill e Rider [2004]. Eles relataram que o pico centrado no comprimento de onda  $3500\text{ cm}^{-1}$  para o oxi/hidróxido de alumínio possui característica alargada, pois se trata da somatória de vários picos relacionados com o grau de hidratação do oxi/hidróxido (figura 3.4.4).



**Figura 3.4.3** – Difrátogramas para a boemita e pseudo-boemita [Zyl, 1994]

Espectro de IR para oxi/hidróxido de alumínio é mostrado na Figura 3.4.4. O pico com comprimento de onda em torno de  $1090\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de flexão O-H, uma característica típica de oxi/hidróxido de alumínio. Foi observado um aumento da concentração de oxi/hidróxido de alumínio no filme formado sobre a liga AA2024 por tratamento hidrotérmico em água a  $50\text{ °C}$  por 60 minutos [Underhill, 2004].



**Figura 3.4.4** – Espectro de IR da camada de oxi/hidróxido de alumínio formada sobre a liga AA2024 [Underhill, 2004]

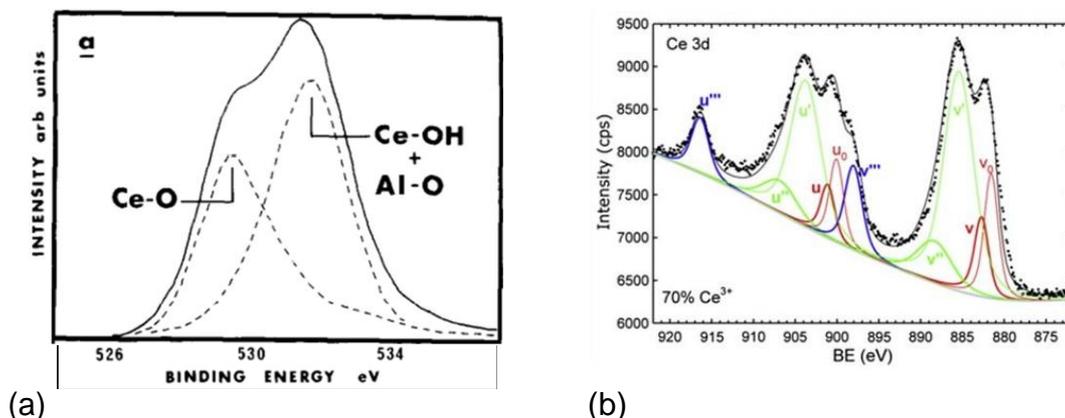
Gorman *et al* [2002] estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em solução de  $\text{CeCl}_3$  sobre ligas de alumínio. Observaram por MEV e XPS a

formação de oxi/hidróxido de alumínio com presença de óxido e/ou hidróxido de cério sobre a superfície da liga de alumínio.

### 3.5. Revestimentos à base de cério

O cério é um elemento de terras raras não-tóxico que tem despertado grande interesse em tratamentos de proteção contra a corrosão indicando potencialidade para substituição de tratamentos à base de cromo hexavalente. Tratamentos de imersão em soluções contendo íons de cério a elevadas temperaturas foram investigados e mostraram resultados similares aos obtidos por processos que envolvem o cromo hexavalente, e indicação de propriedades típicas de auto-cura [Izaltino, 2012; Santos, 2011; Pereira, 2008; Hinton, 1984; Brunelli, 2009].

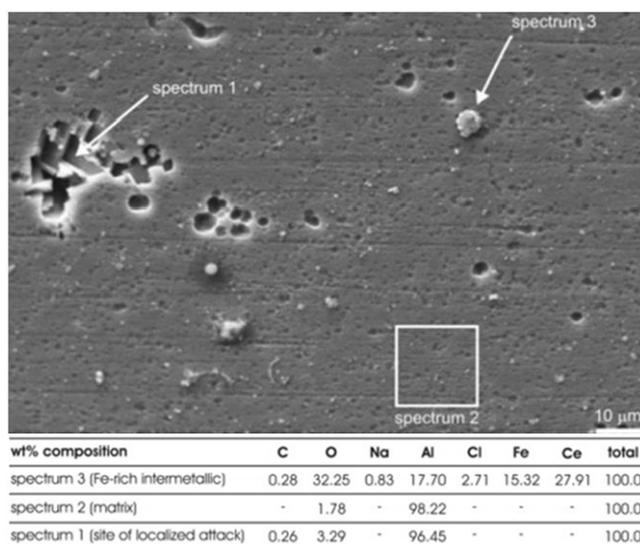
Dabala *et al* [2000] sugeriram que as propriedades dos revestimentos de cério devem-se à formação de um revestimento misto de óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de cério, contendo cério trivalente e tetravalente sobre a superfície do alumínio. Yu e Li [2003], a partir de resultados de XPS, sugeriram uma explicação para as características complexas de compostos de cério as quais estariam relacionadas com os efeitos da hibridação e com o partilhamento de orbital dos íons de cério. Exemplos de espectros de XPS para o O1s e para o Ce3d são mostrados na figura 3.5.1 (a) e (b), respectivamente.



**Figura 3.5.1** – Espectros de XPS para o (a) O1s [Arnott, 1984] e (b) Ce3d [Amaya, 2012] obtidos de revestimentos com cério sobre ligas de alumínio.

Os exemplos da literatura para os produtos resultantes de tratamentos em soluções com cério sugerem uma mistura de óxidos, óxidos hidratados e

hidróxidos de cério e alumínio, confirmando a composição complexa desses revestimentos. A figura 3.5.1(b) ilustra os efeitos de hibridação em que são observados dois picos duplos para o Ce trivalente (pico principal e um pico satélite) e três picos duplos para o Ce tetravalente (pico principal e dois satélites). Além disso, estudos anteriores sugerem que cério atua como um inibidor catódico, pois a presença de íons de cério na camada de superfície leva à precipitação de hidróxido de cério ( $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ) nas áreas catódicas inibindo a reação de redução de oxigênio. Alguns trabalhos demonstraram por análise de EDS que o cério concentra-se nas regiões de partículas intermetálicas ricas em ferro, as quais são catódicas em relação à região da matriz circunvizinha aos intermetálicos (Figura 3.5.2).



**Figura 3.5.2** – Micrografia e resultados de EDS mostrando a precipitação de óxidos e/ou hidróxidos de cério sobre regiões ricas em ferro [Andreatta, 2012]

Mishra e Balasubramaniam [2006,2007] também propuseram a formação de uma camada rica em cério sobre regiões da superfície da liga de alumínio onde ocorreu aumento do pH devido à atividade catódica local. Arnott, *et al* [1984] demonstraram que a formação de camadas de cério inicia-se nas regiões catódicas. No entanto, a formação de revestimento à base de cério é influenciada por diversos fatores como tipo de tratamento, duração do tratamento, densidade de corrente aplicada (quando houver), concentração de cério na solução, composição do banho, temperatura. bem como da

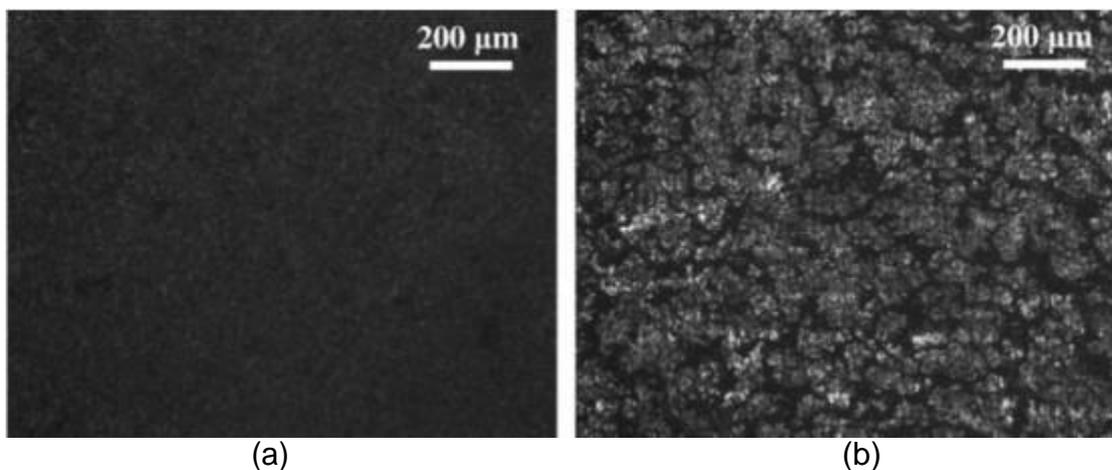
composição química da liga tratada [Dabala, 2000; Andreatt, 2012; Hughes, 2009. Zhao, 2010].

Uma das principais dificuldades que se tem enfrentado com os revestimentos de cério é o tempo do processo de formação da camada. Vários grupos de pesquisa [Campestrini, 2003; Bethencourt, 2002, Amaya, 2012, Dabala, 2000] utilizaram diferentes metodologias com o intuito de reduzir o tempo de tratamento. Por exemplo, Bethencourt *et al* [2002] e Amaya *et al* [2012] relataram mecanismos de crescimento de revestimento à base de cério usando tempos de tratamento mais curtos pela ativação térmica durante imersão do metal em soluções com nitrato de cério (III) e cloreto de cério (III) em ebulição; a ativação térmica foi realizada com a finalidade de acelerar a formação de óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de cério sobre a superfície do alumínio.

Dabala *et al* [2000] relataram que devido à necessidade de longo tempo de tratamento, estes encontraram dificuldades em passarem para níveis de escala piloto ou escala industrial. Propostas de adição de peróxido de hidrogênio nos banhos de tratamento também foram avaliadas [Bethencourt, 2004]. Outros trabalhos sugeriram a deposição de cobre sobre a superfície da matriz de alumínio favoreceria a formação de pares galvânicos e, conseqüentemente, aceleraria a formação de revestimento à base de cério [Campestrini, 2003; Palomino, 2007, 2008].

Estudos têm também sido realizados no sentido de se avaliar o efeito da formação de revestimentos de camadas duplas, como o realizado por Johansen *et al* [2012]. O objetivo foi o de melhorar o desempenho frente a corrosão da liga de alumínio da série 6xxx à temperatura ambiente (Figura 3.5.3). O revestimento foi obtido por duas etapas seqüenciais de tratamento; na primeira foram obtidas camadas de conversão de cério e, na segunda foi aplicado um polímero condutor à base de polianilina sobre a liga. O desempenho de aderência de camadas orgânicas e a resistência à corrosão foram melhorados devido ao efeito de barreira da camada orgânica e do efeito de proteção catódica do revestimento de cério, bem como morfologia homogênea, conforme ilustra a figura 3.5.3. A justificativa para a superfície mais homogênea sugerida

foi a de efeito selante do polímero preenchendo os locais de defeito com óxi/hidróxido de alumínio [Johansen, 2012].



**Figura 3.5.3** – Micrografia de superfície com tratamento em duas etapas sobre a liga da série 6xxx, (a) antes e (b) após ensaio de névoa salina [Johansen, 2012].

### 3.6. Revestimentos de óxi/hidróxido modificados com propileno glicol

O grande interesse pela utilização de compostos orgânicos e polímeros como aditivos em pré-tratamentos para a resistência à corrosão é devido as suas propriedades de adsorção [Martins, 2004; Clements, 2002]. Estas produzem interações químicas entre o substrato e os revestimentos o que melhora o desempenho frente à corrosão da superfície tratada, assim como a aderência e aumenta a rugosidade superficial [Twite, 1998; Grilli, 2011].

Poliálcoois são altamente solúveis em água devido aos grupos hidroxilas complementares. Mais especificamente, os glicóis, tais como etileno glicol (EG) e propileno glicol (PG) são higroscópicos e são miscíveis em água [Vargel, 2004]. Todavia, poucas investigações já foram realizadas no sentido de analisar o efeito de incluir estes grupos em tratamentos para resistência à corrosão.

O EG tem sido utilizado como anti-congelante e descogelante. Mais recentemente o PG tornou-se objeto de interesse devido à sua baixa toxicidade, em virtude dos grupos hidroxilas menos reativos e a sua capacidade para baixar o ponto de fusão da água. Vale ressaltar que existem

duas formas estruturais em que o propileno glicol é encontrado. Uma das formas é como 1,2-propanodiol. Este tem sido largamente utilizado em produtos farmacêuticos, alimentos e indústria de cosméticos [Laino, 2012], sendo usado como fixador, estabilizando várias formulações, devido à sua capacidade de se transformar em vários tipos diferentes de propileno [Courtney, 2012]. A outra forma é que o PG é encontrado é como 1,3-propanodiol. Este é largamente utilizado para aplicações de adesivos e de revestimento. Neste trabalho, a referência a PG irá se referir a esta segunda estrutura. Muitas patentes sugerem o uso deste último tipo de PG como solvente ou como estabilizador para revestimento de conversão [Gulley, 2001]. Uma avaliação de métodos de revestimento de conversão por Pereira *et al* [2008] identificou PG como parte de um complexo selante de um produto de dois componentes que forma um revestimento de coloração bronze.

Hack *et al* [1998] investigaram os efeitos do PG como inibidor de corrosão para as ligas AA3003 e AA6061 e observaram que o tratamento em presença de PG resulta na formação de produtos de corrosão de cor marrom-avermelhada.

Inoue *et al* investigaram o efeito de tratamentos de ligas de alumínio em presença de moléculas de glicol [1991,1994,2004] e indicaram a formação de produto híbrido entre oxí/hidróxidos de alumínio e moléculas de glicol.

Com base na literatura surgiu a possibilidade de combinar ambos tratamentos (a base de cério e a base de moléculas de glicol), aprofundando o estudo para uma melhor performance de um tratamento para substituição do tratamento a base de cromo hexavalente.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Liga de alumínio AA1230 (clad da liga AA2024-T3)

O material usado neste trabalho como substrato metálico para os tratamentos de modificação da superfície foi a liga AA2024-T3 *clad*, o que significa que o material do *clad* (liga AA1230) é o que foi exposto aos tratamentos de modificação. A composição química nominal da liga do revestimento (*clad*) é mostrada na Tabela 4.1.1.

**Tabela 4.1.1.** Composição química da liga AA1230 usada como clad e submetida aos tratamentos de modificação da superfície.

Elementos	Liga do revestimento (Clad) AA1230	
	% mínima	% máxima
<b>Cu</b> (Cobre)	-	0,03
<b>Mg</b> (Magnésio)	-	0,03
<b>Mn</b> (Manganês)	-	0,03
<b>Fe</b> (Ferro)	0,40	0,50
<b>Si</b> (Silício)	0,13	0,20
<b>Cr</b> (Cromo)	-	0,02
<b>Zn</b> (Zinco)	-	0,03
<b>Ti</b> (Titânio)	-	0,03
<b>Outros</b> (individual)	-	0,03
<b>Outros</b> (total)	-	0,05
<b>Al</b> (Alumínio)	-	99,30

Neste trabalho foram utilizados corpos-de-prova de dois tamanhos: (1) 25 mm x 25 mm para ensaios eletroquímicos e análises microscópicas por MEV e AFM, e espectroscópicas por XPS e FTIR, e (2) 50 mm x 100 mm para ensaios acelerados em câmaras de névoa salina.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Preparação dos corpos de prova

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica foram lixadas e polidas de acordo com a sequência indicada Tabela 4.2.1, antes dos tratamentos hidrotérmicos.

**Tabela 4.2.1.** Sequência do procedimento de polimento.

<b>Procedimento de polimento</b>			
<b>Etapas</b>	<b>Tempo</b>	<b>Rotação</b>	<b>Força aplicada</b>
Lixamento com papel de SiC #600	3 min	250 RPM	20 N
Lixamento com papel de SiC #1200	4 min	250 RPM	20 N
Lixamento com papel de SiC #4000	5 min	150 RPM	25 N
Polimento com solução de diamante 9 $\mu\text{m}$	6 min	150 RPM	30 N
Polimento com solução de diamante 3 $\mu\text{m}$	6 min	150 RPM	30 N
Polimento com solução de diamante 1 $\mu\text{m}$	6 min	150 RPM	35 N

Os corpos de prova destinados para caracterização por técnicas eletroquímicas, por ensaios acelerados de corrosão, por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e por espectroscopia de infravermelho não foram lixados ou polidos, sendo tratadas nas condições como recebidas. Todos os corpos de prova, todavia, passaram por um tratamento de limpeza por imersão em acetona por 10 minutos em banho ultrassônico. Em seguida, os seguintes tratamentos de modificação da superfície testados foram realizados. As condições da superfície investigadas neste estudo foram identificados como: (1) Base, (2) HT 70, (3) HT 100, (4) HT 70 + Gly 70, (5) HT Gly 70, (6) HT Gly 100, (7) HT Ce 70, (8) HT Ce 100, (9) HT CE 70 + Gly 70, (10) HT Ce 100 + Gly 70, (11) HT Ce 70/40, (12) HT70/40, (13) HTGly70/40 e (14) Cr VI. As condições dos tratamentos testados são detalhadas na Tabela 4.2.2.

**Tabela 4.2.2.** Descrição dos tratamentos de modificação da superfície testados neste estudo. Todos os corpos-de-prova tratados segundo os tratamentos de (2) a (13) foram primeiramente submetidos ao tratamento (1).

Tratamento	Concentração/descrição	Tempo	Temperatura
<b>(1) Base</b> (3 etapas)	1a) Desengraxe alcalino 3%v/v (Bonderite C-AK 4215 NC-LT) pH 9,5	3 min	40 °C
	1b) Desengraxe em solução de NaOH 40% pH 13,5	30 s	40 °C
	1c) Ataque ácido 19%v/v (Bonderite C- IC Smutgo NC) pH 1,0	1 min	20 °C
<b>(2) HT 70</b>	Tratamento hidrotérmico por imersão em água DI	20 min	70 °C
<b>(3) HT 100</b>	Tratamento hidrotérmico por imersão em água DI	20 min	Em ebulição
<b>(4) HT 70 Gly 70</b> (2 etapas)	4a) Tratamento hidrotérmico por imersão em água DI	20 min	70 °C
	4b) Tratamento hidrotérmico em solução de propileno glicol 7%v/v	20 min	70 °C
<b>(5) HT Gly 70</b>	Tratamento hidrotérmico em solução de propileno glicol 7%v/v	20 min	70 °C
<b>(6) HT Gly 100</b>	Tratamento hidrotérmico em solução de propileno glicol 7%v/v	20 min	Em ebulição
<b>(7) HT Ce 70</b>	Tratamento hidrotérmico em solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 50 mM	20 min	70 °C
<b>(8) HT Ce 100</b>	Tratamento hidrotérmico em solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 50mM	20 min	Em ebulição
<b>(9) HT Ce 70 Gly 70</b> (2 etapas)	9a) Tratamento hidrotérmico em solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 50mM	20 min	70 °C
	9b) Tratamento hidrotérmico em solução de propileno glicol 7%v/v	20 min	70 °C
<b>(10) HT Ce 100 Gly 70</b> (2 etapas)	10a) Tratamento hidrotérmico em solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 50mM	20 min	Em ebulição
	10b) Tratamento hidrotérmico em solução de propileno glicol 7%v/v	20 min	70 °C
<b>(11) HT Ce 70/40</b>	Tratamento hidrotérmico em solução de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 50mM	40 min	70 °C
<b>(12) HT 70/40</b>	Tratamento hidrotérmico por imersão em água DI	40 min	70 °C
<b>(13) HT Gly 70/40</b>	Tratamento hidrotérmico em solução com propileno glicol 7%v/v	40 min	70 °C
<b>(14) Cr VI Alodine</b>	Tratamento de conversão por imersão em solução contendo ácido crômico (Bonderite M-CR 1200S - Alodine)	Amostras fornecidas já tratadas	Amostras fornecidas já tratadas

Uma vez que o objetivo deste trabalho é comparar o efeito dos tratamentos hidrotérmicos propostos com o do tratamento de cromatização (Alodine) na resistência à corrosão do *clad* AA1230, as superfícies deste foram submetidas ao mesmo processo de limpeza e preparação que as cromatizadas. O processo de limpeza consistiu em processo de 3 etapas de imersão; a primeira em desengraxante alcalino de média alcalinidade (pH 9,5), em seguida, imersão em desengraxante alcalino (pH 13,5) e, finalmente, imersão em solução de ataque ácido (pH 1), com enxágue entre as etapas [Pereira, 2008; Campestrini, 2001; Reis, 2006; Santos, 2011].

Foi realizado acompanhamento da superfície por micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura após cada etapa do processo, para avaliar como cada uma destas afeta a superfície do *clad* AA1230.

#### 4.2.2. Ensaio de Névoa Salina

Ensaios de corrosão acelerada foram realizados em câmara de névoa salina de acordo com a norma ASTM B117 [ASTM B117, 2016]. Para este ensaio foi utilizada uma câmara de corrosão acelerada, EQUILAM modelo SSG1. A evolução da superfície dos corpos de prova exposta ao meio corrosivo foi monitorada longo do ensaio e registrada por meio de registros fotográficos.

#### 4.2.3. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos corpos-de-prova foi feita por medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas de PCA foram obtidas para as condições de superfície de (1) a (15), após imersão em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, e após 24 h, 48 h, 72 h, 96 h e 168 h de imersão. Tais medidas foram realizadas para avaliar a condição de estacionariedade do potencial e, portanto, a validação dos resultados de EIE.

Os resultados de EIE foram obtidos no PCA sempre após as medidas de potencial de circuito aberto usando o frequencímetro *Gamry EIS 300* acoplado ao potenciostato (*Gamry modelo PCI/300*) e controlado pelo software *Echem Analyser 135*. As medidas foram realizadas após 24 h, 48 h, 72 h, 96 h e 168 h de imersão em solução aquosa de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com sinal de 10 mV de amplitude de

perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

As curvas de polarização anódica foram obtidas em solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl na faixa de potenciais de -20 mV em relação ao potencial de circuito aberto até +1300 mV em relação ao eletrodo de referência, e as curvas de polarização catódica, a partir de +20 mV em relação ao PCA até -300 mV também em relação ao PCA, com taxa de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>.

O arranjo experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos consistiu em uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat. e o contra eletrodo foi uma tela de liga de platina e ródio. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1 cm<sup>2</sup>.

#### 4.2.4. Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A superfície da liga do *clad* (AA1230) foi tratada e observada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se microscópio FEI Inspect F50 acoplado a analisador por espectroscopia de energia dispersiva, nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM/MCTI (LNNano).

#### 4.2.5. Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM)

A observação da superfície tratada por microscopia de força atômica foi realizada utilizando-se um microscópio NanoSurf Flex, nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM/MCTI (LNNano).

#### 4.2.6. Caracterização química da superfície por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A caracterização química da superfície da liga do *clad* (AA1230) após tratamentos foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, utilizando-se um espectrômetro Thermo Scientific modelo K-Alpha, nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM/MCTI (LNNano).

#### 4.2.7. Caracterização química da superfície por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A caracterização química da superfície da liga do clad (AA1230) após tratamentos também foi realizada por espectroscopia de infravermelho, utilizando-se um espectrômetro Varian 660-IR, nas dependências do Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies, CCTM, IPEN/CNEN-SP.

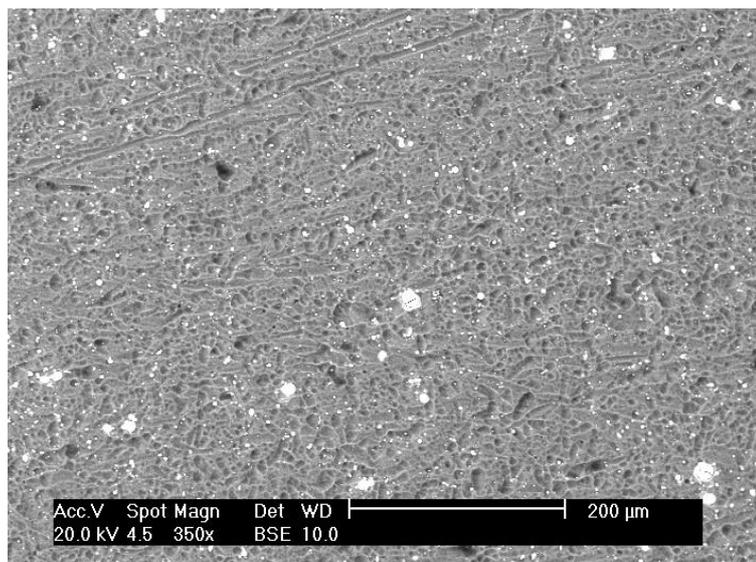
## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Resultados preliminares

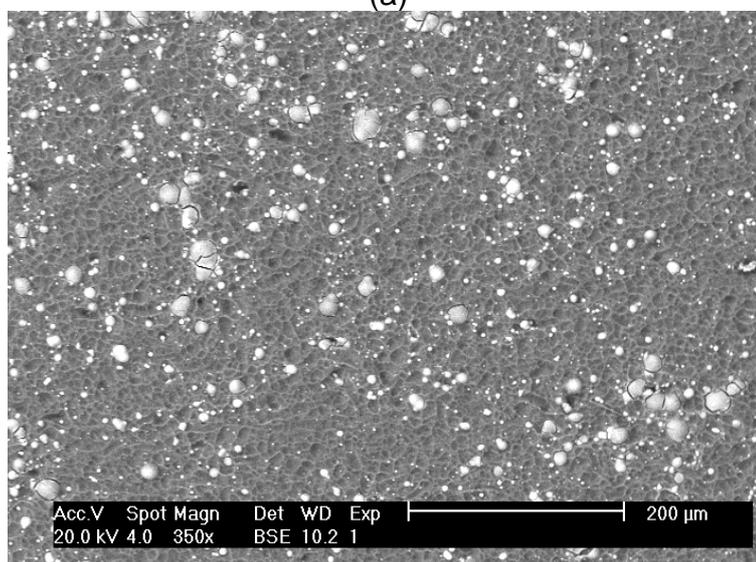
Em trabalho anterior [Santos, 2011] foi investigada a potencialidade de tratamento hidrotérmico contendo íons de cério sobre a superfície da liga de alumínio AA1050 na substituição do tratamento de cromatização. Na figura 5.1.1, é possível observar as superfícies para as amostras AA1050 que foram modificadas com tratamento hidrotérmico contendo íons de cério a 100 °C, antes (a) e depois (b) da imersão em solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e ensaio de polarização anódica, assim como resultado de análise química por EDS de precipitados.

Os resultados mostram uma superfície onde é possível observar alguns pontos brancos maiores sobre precipitados intermetálicos da liga, e diversos pontos brancos menores distribuídos pela superfície. Análise química por EDS mostrou a presença de cério sobre esses precipitados e, também, nos diversos pontos distribuídos pela superfície. Após imersão em solução corrosiva e ensaio de polarização anódica (figura 5.1.1 b) é possível observar aumento significativo desses pontos de coloração branca, tanto os de maior, quanto os de menor tamanho. A presença de cério nesses pontos foi confirmada por análise química por EDS.

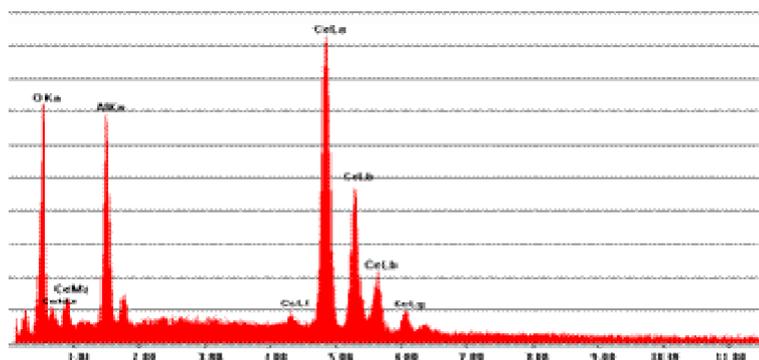
É evidente uma maior presença de compostos de cério formados sobre a superfície após o início da corrosão em relação à área de cobertura da superfície quando comparada com a superfície antes do ensaio de corrosão. Tais resultados suscitaram questões de suma importância, como por exemplo, o questionamento sobre onde estaria armazenado esse cério que precipitou sobre superfície da liga AA1050. Isso indicaria a propriedade de auto-regeneração do filme? Como esse filme estaria se formando? Qual o mecanismo de proteção dessa reserva de cério no filme protetor formado? Tais questionamentos serviram de motivação para um aprofundamento da investigação do efeito do tratamento hidrotérmico contendo íons de cério utilizando técnicas que auxiliem na construção de uma base de conhecimento para responder as questões suscitadas.



(a)



(b)

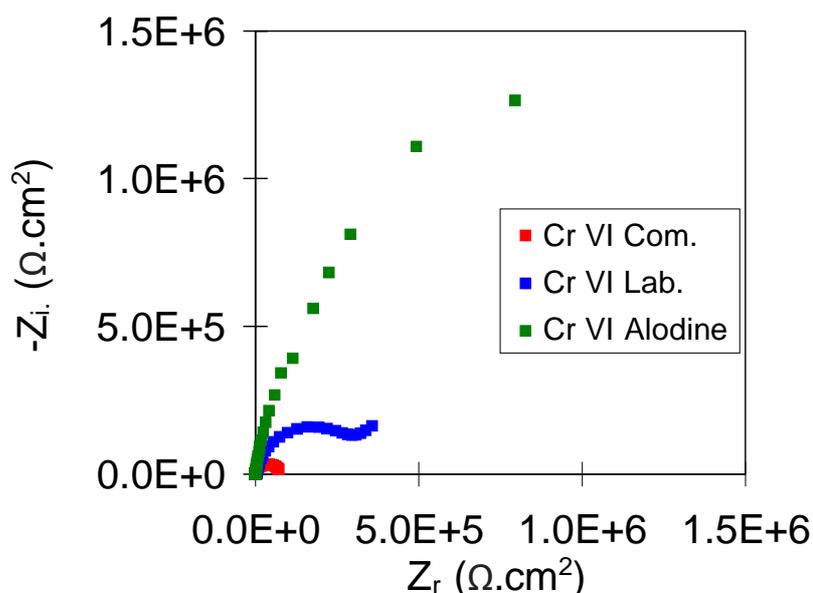


(c)

**Figura 5.1.1** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1050 (a) antes e (b) depois da imersão em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e ensaio de polarização anódica, e (c) espectro de EDS para um dos precipitados [Santos, 2011].

Outro questionamento que surgiu dos resultados preliminares obtidos é se este tratamento hidrotérmico contendo íons de cério poderia ser uma alternativa para a substituição de tratamentos de conversão à base de cromo hexavalente. Estes últimos ainda são utilizados na indústria aeronáutica, porém, há consenso que serão banidos futuramente, como já ocorreu nas indústrias automotivas e de eletrodomésticos devido à toxicidade do cromo hexavalente. Por este motivo, foram testados e comparados alguns tratamentos de cromatização, pois na literatura se encontrou várias opções de tratamentos a base de cromo hexavalente comerciais e de laboratório [Santos, 2011; Gentil, 1996; Pereira, 2008]. Inicialmente foram testados 3 diferentes tipos de tratamentos de cromatização, a saber, primeiro um banho comercial fornecido por uma empresa parceira (Cr VI Com.), segundo, um banho preparado em laboratório com composição de acordo com o livro de corrosão do Professor Dr. Vicente Gentil [1996] (Cr VI Lab.) e, finalmente, amostras fornecidas já cromatizadas com produto comercial conhecido por Alodine.

Na figura 5.1.2 são comparados os diagramas de Nyquist para os diferentes tipos de tratamento de conversão de cromatização após 1 dia de imersão em solução de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de sódio.



**Figura 5.1.2** - Diagramas de Nyquist para a liga AA2024-T3 clad (AA1230) com três tipos de tratamento de conversão com cromo hexavalente, após 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Foi observada uma grande diferença no comportamento eletroquímico da superfície da liga AA2024-T3 clad (AA1230) com os três tipos de tratamentos de conversão com cromo hexavalente testados. As superfícies modificadas com tratamento de cromatização com banho comercial (CrVI Com.) apresentaram os menores valores de impedância, mostrando um comportamento muito aquém do esperado para tratamentos de cromatização. Tais resultados podem estar associados com a presença de um filme muito fino e descontínuo e, conseqüentemente, com uma atividade eletroquímica muito alta, sugerindo que tal tratamento pode não ter proporcionado o cobrimento de toda a superfície da liga AA2024-T3 clad (AA1230).

As superfícies da amostra CrVI Lab. mostraram resultados de impedância intermediários, confirmando a presença de um filme mais contínuo e/ou com melhor cobertura da superfície que o CrVI Com. Respostas típicas de controle difusional foram obtidas na região de baixas frequências, provavelmente pela precipitação de produtos de corrosão porosos [Campestrini, 2003; Palomino, 2007; Alwitt, 1976; Armstron, 1973, Frankel, 2001].

A inclinação da curva nas baixas frequências não está exatamente a  $45^\circ$  e, portanto, pode-se supor que existe uma contribuição combinada da influência de processos de difusão e da resistência à transferência de cargas nos processos de corrosão. Isso pode ser justificado pela morfologia do filme formado sobre a superfície que apresenta muitas fissuras (trincas) por se tratar de um filme gelatinoso e espesso. Este filme ao secar ou curar, tais fissuras devem se formar para alívio de tensão [Vargel, 2004, Campestrini, 2001, Johansen, 2012 e Santos, 2011]. Tais fissuras e defeitos no filme formam caminhos pelos quais o oxigênio molecular percorre, deste o meio até a interface com a superfície da liga. Além disso, processos de transferência de carga na superfície da liga que causam a redução do oxigênio para  $\text{OH}^-$  têm também influência significativa e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão é aparentemente controlada por ambos os processos, difusão e transferência de cargas.

A liga com Alodine apresentou respostas eletroquímicas altamente capacitivas nas baixas frequências e altas impedâncias, maiores que os

demais tratamentos testados, condizendo com a expectativa do mercado para camadas de cromato com Cr VI [filme ao secar ou curar, tais fissuras devem se formar para alívio de tensão [Vargel, 2004, Campestrini, 2001, Johansen, 2012 e Santos, 2011, Pereira, 2008].

## 5.2. Caracterização da superfície do alumínio AA1230

A primeira etapa do trabalho consistiu na caracterização do substrato (clad AA1230), a fim de compreender como cada tipo de tratamento pode afetar a superfície do clad AA1230. Na figura 5.2.1 é apresentada a superfície do clad AA1230 após polimento. É possível observar uma superfície plana e sem defeitos, porém com grande número de partículas intermetálicas na superfície. Os intermetálicos presentes são ricos em ferro e silício, o que pode ser comprovado pela análise química por EDS (figura 5.2.1 b) condizendo com a literatura para o alumínio 1230 [Adeosun, 2011; Guy, 2004; Chaparro, 2012]. Tais intermetálicos ricos em ferro e silício são os principais causadores de micro pilhas, formadas entre os intermetálicos e a matriz de AA1230. A matriz é anódica em relação aos intermetálicos, os quais atuam como regiões catódicas [Yoshikwa, 2009; Campestrini, 2001; Reis, 2006; Queiroz, 2009].

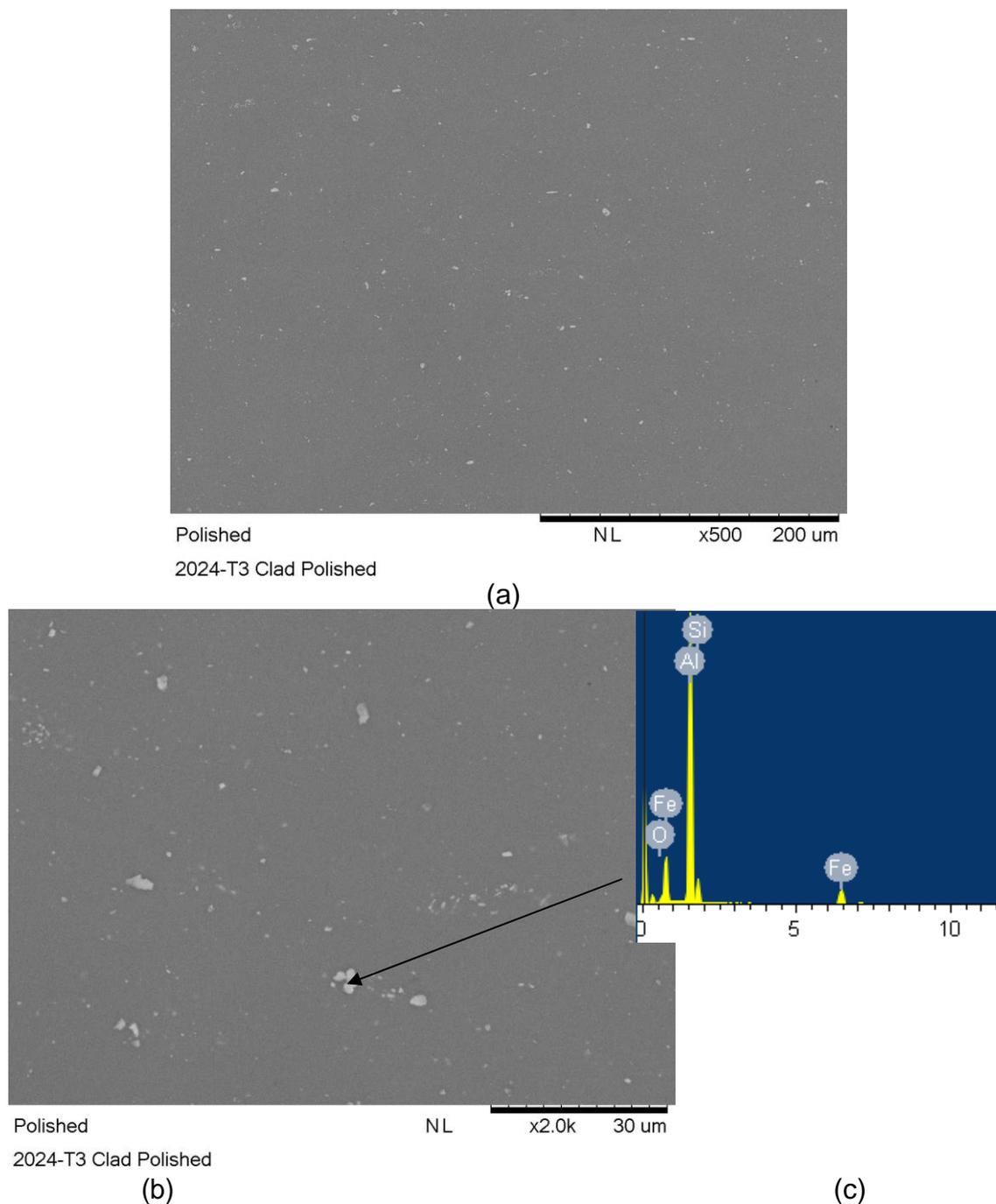
Na figura 5.2.2 é apresentada a superfície da liga (em diferentes aumentos) após a primeira etapa do processo de limpeza. O que pode ser observado na figura 5.2.2 (a) e (b) é que a primeira etapa do processo de limpeza ocasionou o surgimento de alguns defeitos (buracos), resultado da remoção de intermetálicos superficiais.

Na figura 5.2.3 é apresentada a superfície da liga após as duas primeiras etapas do processo de limpeza, a segunda se tratando de imersão em solução de desengraxante de alta alcalinidade (pH 13,5). Ataque de maior intensidade foi observado após a segunda etapa do processo de limpeza. Nota-se uma maior quantidade de defeitos (buracos) e o alargamento dos defeitos provenientes da etapa anterior.

Na superfície, após as três primeiras etapas de limpeza, sendo a terceira a imersão em solução decapante ácida (pH 1), foi possível verificar que o ataque ácido, além de intensificar a remoção de intermetálicos, causa o aumento da dimensão dos defeitos, e, também modifica a morfologia da matriz, mostrando ataque intergranular e acentuado destacamento de intermetálicos nas regiões de contorno de grão (Figura 5.2.4). Reis et al [2006] relatara, a

ocorrência de corrosão intergranular em ligas de alumínio com meios corrosivos ácidos.

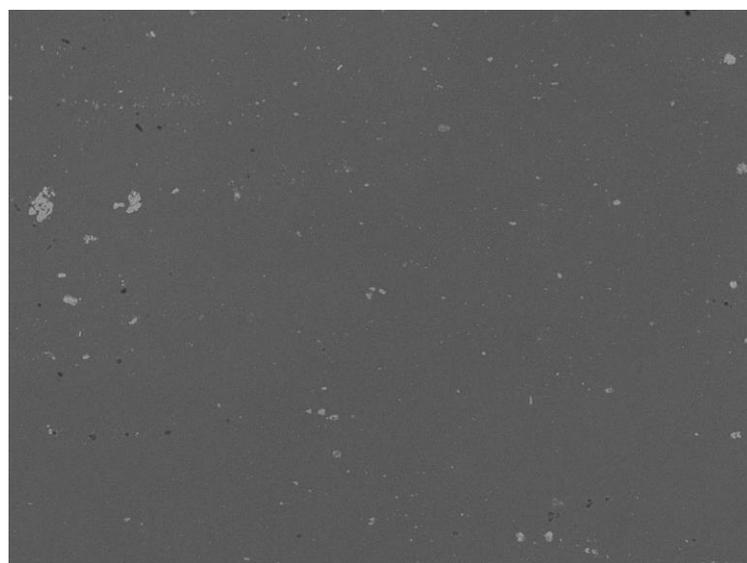
Como já justificado nos parágrafos anteriores, as etapas do processo de limpeza foram realizadas para que se pudesse comparar os tratamentos hidrotérmicos com os tratamentos de cromatização. Todavia, outra questão é suscitada nesse ponto do trabalho, qual seja, seria benéfico para o tratamento hidrotérmico com cério a remoção de partículas intermetálicas da superfície causando a diminuição no número de micro pilhas, se os íons de cério atuam por precipitação e deposição nas regiões catódicas das micropilhas, protegendo a superfície por polarização das reações catódicas. Essa linha de raciocínio induziu a realização dos tratamentos hidrotérmicos sem a limpeza que causasse a remoção de intermetálicos, como por exemplo, o que foi realizado no trabalho de Palomino et al [2007]. Estes autores favoreceram o aumento no número de micro pilhas na superfície ao realizar enriquecimento, por meio de depósito de cobre na liga AA2024 a fim de promover a precipitação de compostos de cério na superfície desta liga. Porém, o que observaram foi que os intermetálicos desfavoreceram a formação de um filme contínuo na superfície.



**Figura 5.2.1** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do *clad* AA1230 polida, em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento e (c) análise química por EDS do precipitado indicado por seta.

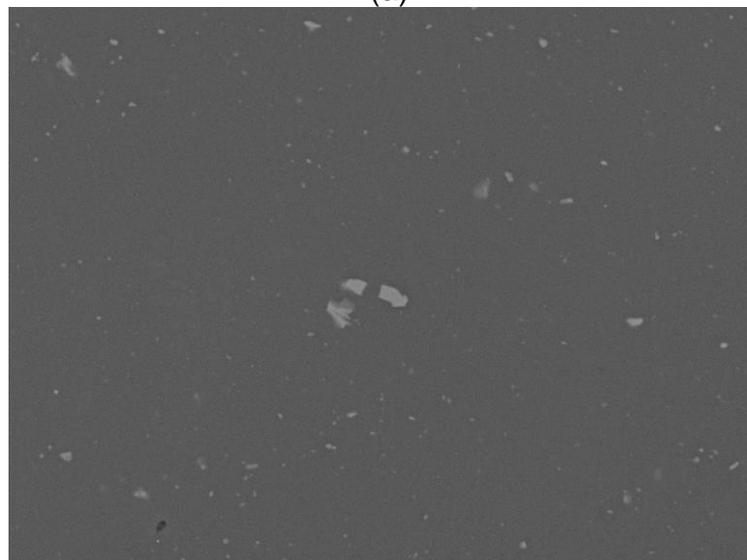
No caso dos tratamentos hidrotérmicos deste trabalho, supõe-se que a remoção de intermetálicos da superfície contribui para a continuidade do filme de boemita formado [Izaltino, 2009; Souza, 2009, 2010; Santos, 2011; Yoshikwa, 2009]. É proposto, portanto, que a limpeza da superfície com

remoção de intermetálicos leva à formação de um filme mais uniforme e homogêneo. Esse assunto será retomado e aprofundado nas discussões a seguir.



Poli\_pH9.5  
2024-T3 Clad Polished pH 9.5

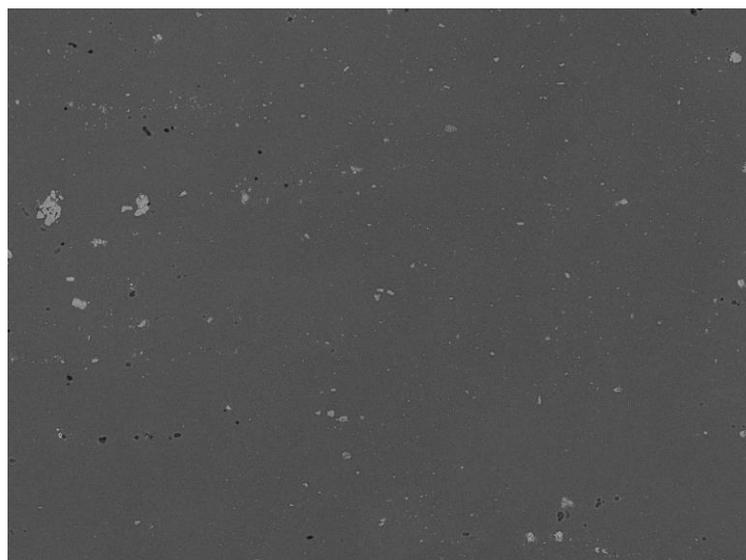
(a)



Poli\_pH9.5  
2024-T3 Clad Polished pH 9.5

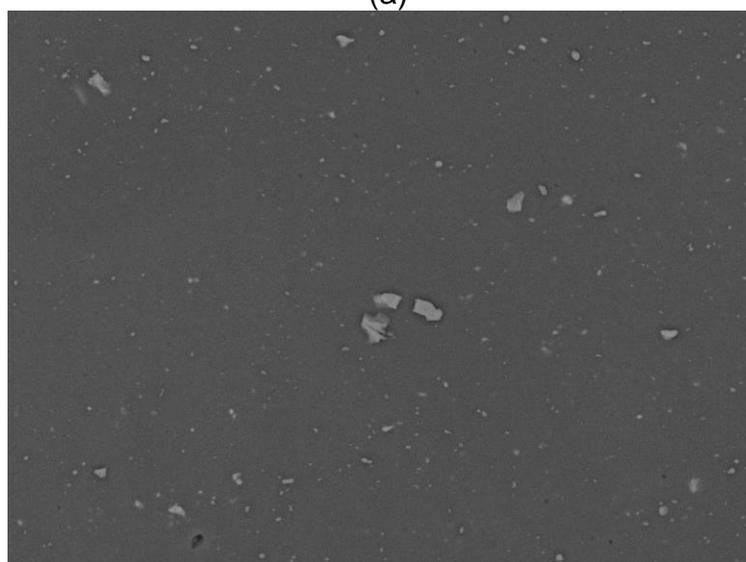
(b)

**Figura 5.2.2** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a primeira etapa de processo de limpeza (desengraxe alcalino em pH 9,5).



Pol\_pH13.5 NL x500 200 um  
2024-T3 Clad Polished pH 13.5

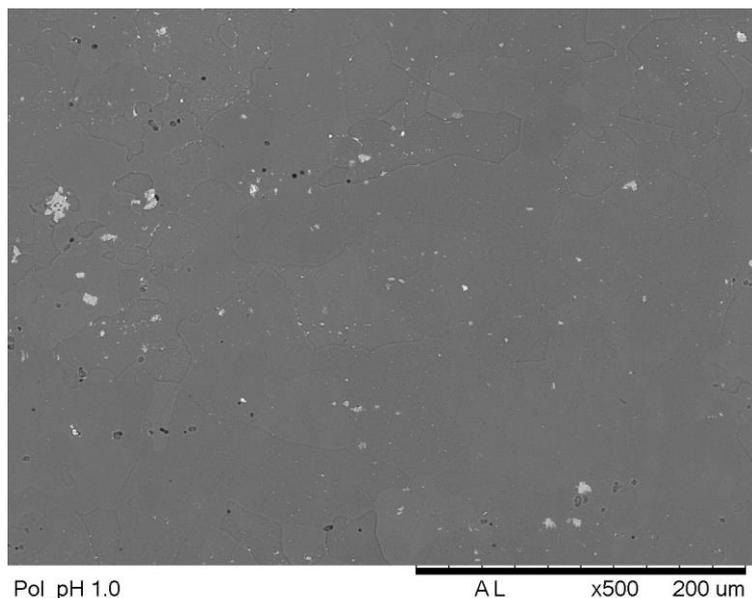
(a)



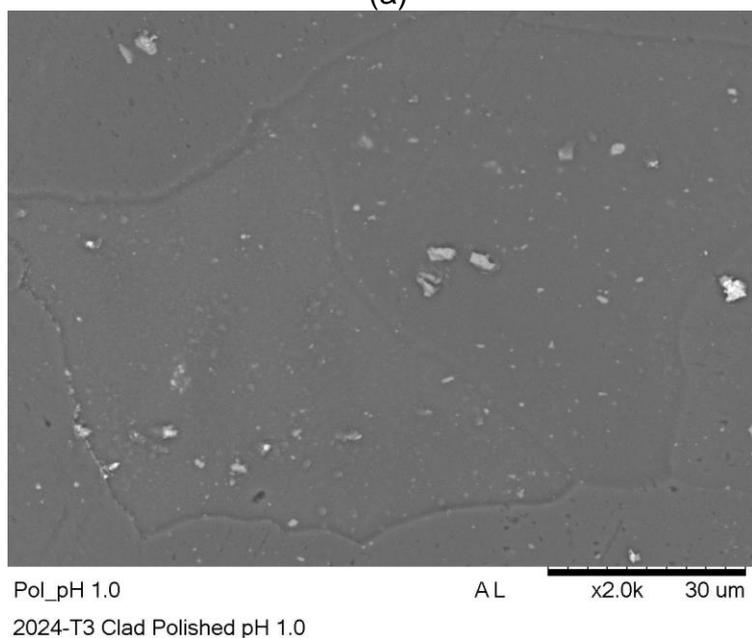
Pol\_pH13.5 NL x2.0k 30 um  
2024-T3 Clad Polished pH 13.5

(b)

**Figura 5.2.3** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a segunda etapa de processo de limpeza (desengraxe alcalino em pH 13,5).



(a)



(b)

**Figura 5.2.4** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do clad AA1230 polido e em diferentes aumentos (a) menor aumento e (b) maior aumento, após a terceira etapa de processo de limpeza (ataque ácido em pH 1).

A evolução do comportamento eletroquímico ao longo do tempo (1, 2 e 3 dias) para a superfície do *clad* AA1230 após o processo de limpeza completo pelas três etapas (Base) é apresentada na figura 5.2.5. Nos diagramas de Nyquist (a) não se observa grande variação da impedância com o tempo e os resultados mostraram comportamento altamente capacitivo nas baixas frequências. Na figura 5.2.5 (b) os diagramas de ângulo de fase de Bode indicam a interação de pelo menos duas constantes de tempo. O comportamento capacitivo sugere a presença de um filme passivo na superfície contendo defeitos e/ou descontinuidades. Além disso, os resultados sugerem que na base desses defeitos ou descontinuidades há acúmulo de produtos de corrosão, indicando a influência da resistência a transferência de cargas na superfície do substrato exposta nas bases dos defeitos. O filme de óxido na superfície é justificável pois o alumínio é um metal altamente reativo e imediatamente após a exposição à atmosfera ocorre a formação de uma fina camada de óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Diversos autores [Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Beche, 2007; Ardelan, 2008] caracterizaram camadas de óxido de alumínio por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e atribuíram as respostas com energia de ligação acima de 74,3 eV a óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Na figura 5.2.6 são mostrados os espectros de XPS da superfície da amostra Base. Tais espectros foram ajustados para identificação dos picos de cada elemento químico.

Os resultados de XPS para a amostra Base apresentaram o pico C1s levemente deslocado em 285,22 eV (0,82 eV em relação ao padrão 284,4 eV), portanto, todos os valores obtidos necessitam ser ajustados negativamente em 0,82 eV [Mattson, 1989; Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Beche, 2007; Ardelan, 2008]. Quando se observa as respostas para o Al 2p, os valores já ajustados correspondem a respostas típicas das energias de ligação do alumínio metálico [Mattson, 1989; Brusciotti, 2010; Moulder, 1995].

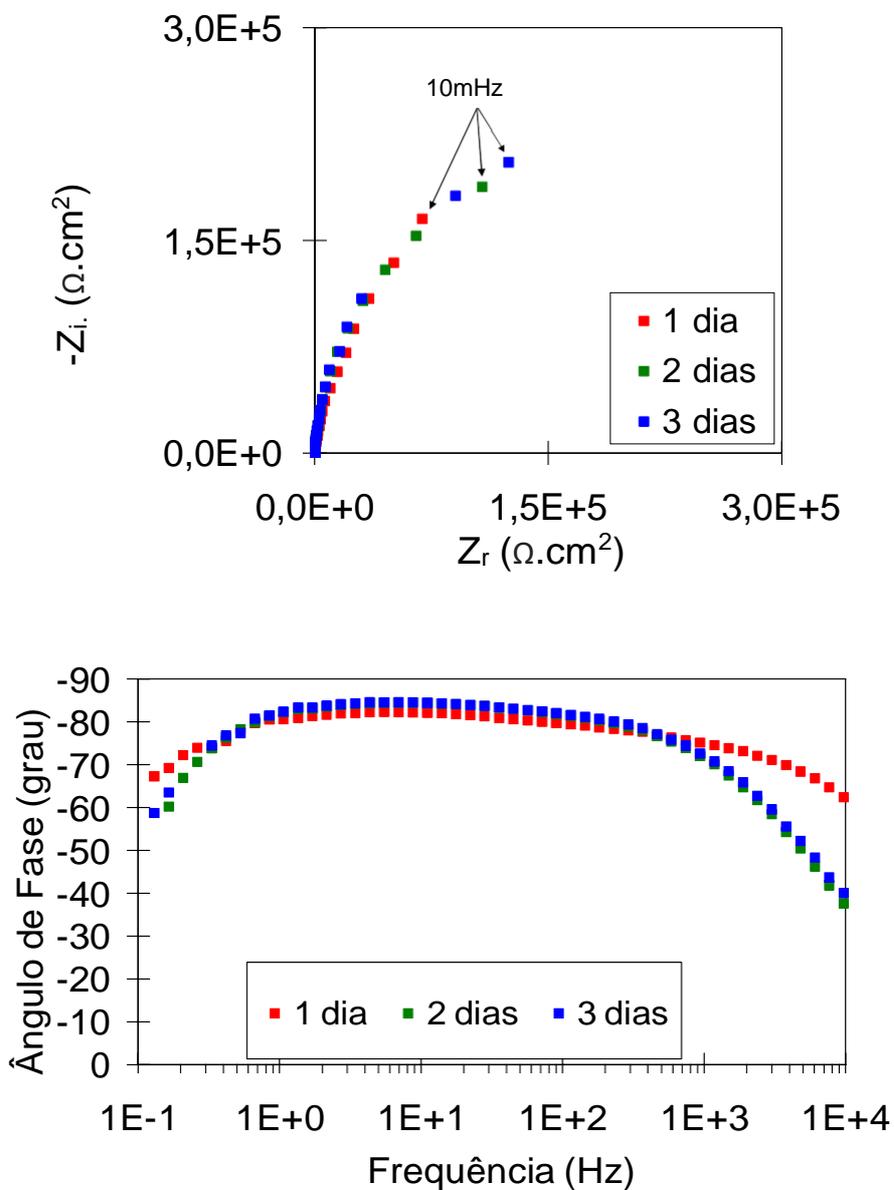
Os resultados para o carbono (C 1s) encontrado na análise é classificado como carbono contaminante. É importante salientar que não se

realizou nenhum tratamento em que se espera como consequência algum produto contendo carbono. Mesmo camadas finas de contaminantes (1-2 nm) são detectadas nos espectros de XPS. Contaminantes com a presença de C-C apresentam respostas em 284,4 eV [Mattson, 1989; Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Beche, 2007; Ardelan, 2008], enquanto aqueles contendo C-O-C respondem em torno de 286 eV. Os contaminantes contendo de O-C=O respondem em  $\sim 288,5$  eV [Moulder, 1995; Bajat, 2010]. Uma maneira de minimizar essas respostas é utilizar a técnica de pulverização com gás de argônio, a qual remove parte da contaminação da superfície do material. Todavia, quando se realiza a pulverização com gás de argônio em superfícies metálicas contendo óxidos, nitretos e/ou boretos ocorre a formação de carbonetos e carbonatos, os quais respondem em 283 eV e na faixa 288-290 eV, respectivamente [Moulder, 1995], o que justifica os resultados obtidos.

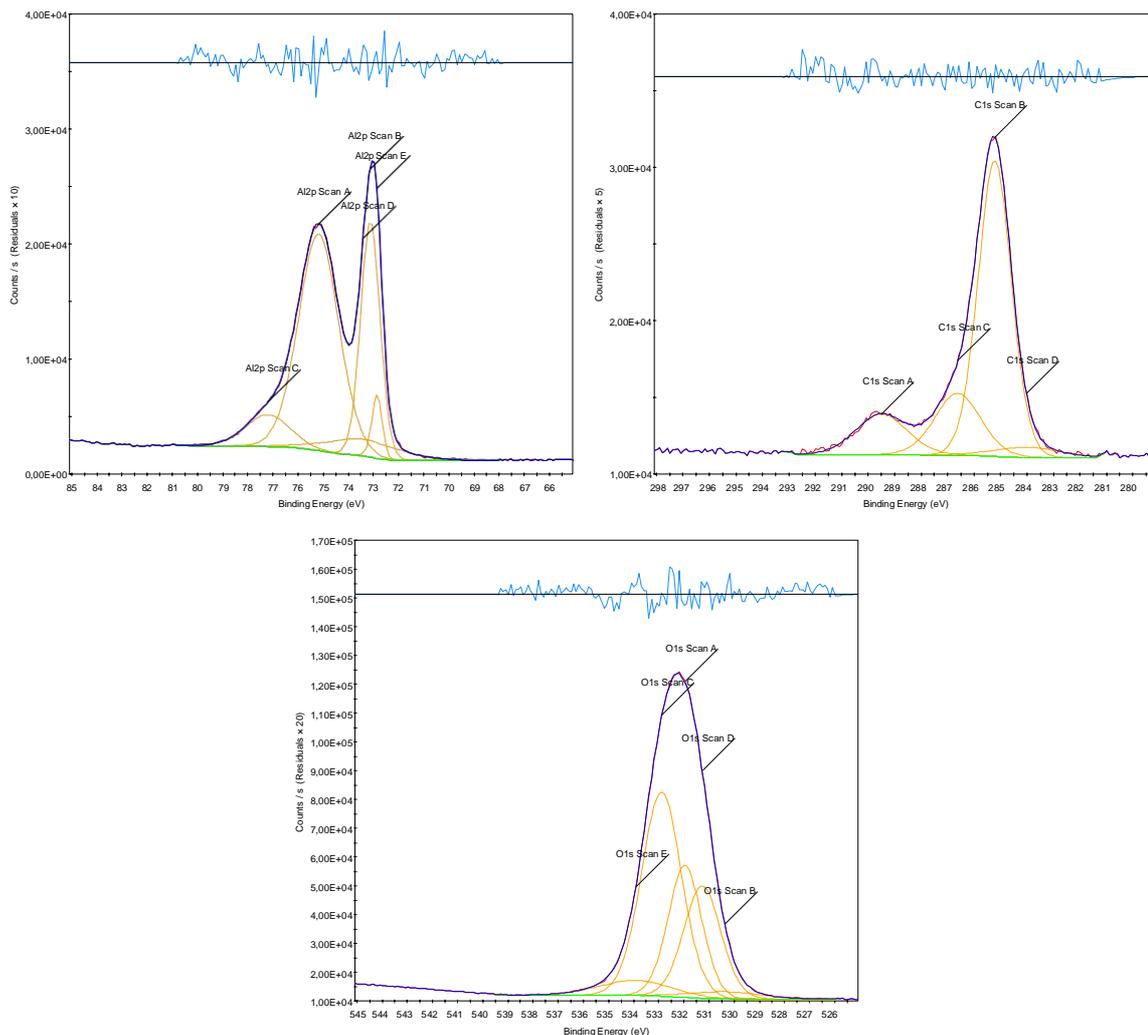
As respostas típicas das energias de ligação envolvendo átomos de oxigênio (O 1s) aparecem nos espectros na região entre 529 eV e 536 eV [3]. No caso da amostra analisada foi possível observar uma banda centrada em 531,13 eV referente à ligação da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [Dabala, 2000; Yu, 2003]. Já óxidos metálicos apresentam bandas entre 529 eV e 530 eV, enquanto os carbonatos metálicos têm energia de ligação entre 531,5 eV e 532 eV, sofrendo também influência de respostas de compostos orgânicos com ligações C-O, cujas respostas ocorrem na mesma faixa de energia de ligação. Observou-se também resposta comum para compostos orgânicos com função C=O (533 eV) [Moulder, 1995].

A partir dessas análises é possível estimar a composição da superfície da amostra, a qual apresenta em sua maioria  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (relação Al:O 1/1,12) muito próxima da relação teórica para a alumina (relação Al:O 1/1,5) e a presença de contaminantes (compostos orgânicos, carbonatos e carbetos).

Os defeitos e a descontinuidade no filme óxido são apoiados pela caracterização por observação da superfície onde é possível notar os defeitos (buracos) causados pelo processo de limpeza das amostras.



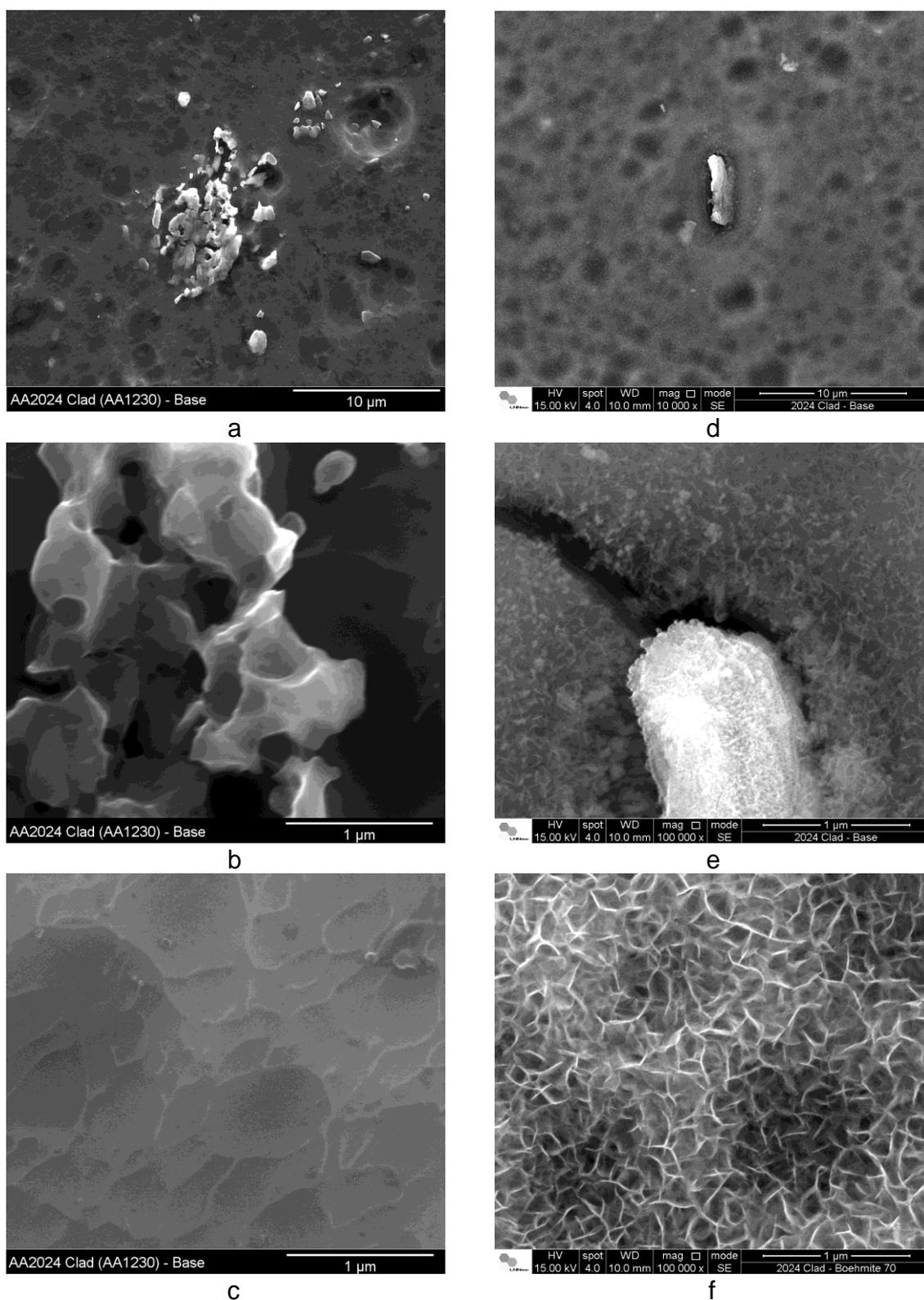
**Figura 5.2.5** - Evolução do comportamento eletroquímico para o *clad* AA1230 após o processo de limpeza (3 etapas) durante 1, 2 e 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a superfície identificada como Base.



**Figura 5.2.6** – Espectros obtidos por XPS para a amostra Base. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de: (a) alumínio, (b) carbono e (c) oxigênio.

### 5.3 – Influência do tratamento hidrotérmico na modificação da superfície

Algumas amostras foram submetidas a tratamento hidrotérmico que consistiu na imersão em água deionizada a temperatura de 70 °C por um período de 20 minutos (HT 70) proporcionando a modificação da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3). Na figura 5.3.1 são apresentadas as morfologias das superfícies das amostras com a superfície após tratamento de preparação (Base) (a, b, c) e após tratamento hidrotérmico a 70 °C por 20 minutos, ( HT 70) (d, e, f) em diferentes aumentos.



**Figura 5.3.1** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza e identificado como Base (a), (b) e (c) e processo de limpeza (Base) seguido por modificação por tratamento hidrotérmico HT 70 (d), (e) e (f).

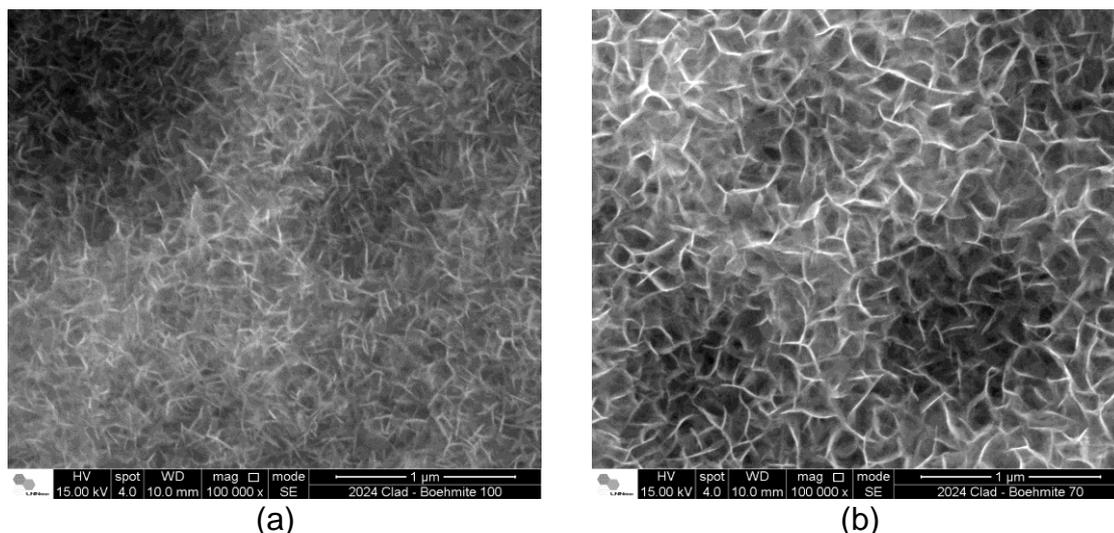
Nota-se que o tratamento HT70 proporcionou a formação de um filme na superfície. A literatura [Burwell, 1948; Hart, 1956; Liu, 2008; Liu, 2011; Yu, 2009; Altenpohl, 1962; Gorman, 2002; Fripiat, 1967; Underhill, 2004] confirma a formação de oxi/hidróxido de alumínio quando alumínio metálico e óxido de alumínio são expostos a água em altas temperaturas, sendo esta formação influenciada pela temperatura. Alguns autores realizaram testes envolvendo tratamentos hidrotérmicos de ligas de alumínio com temperatura entre 60 e 70 °C, e observaram que o produto formado foi uma revestimento complexo da mistura de óxido de alumínio amorfo, oxi/hidróxidos de alumínio e óxidos hidratados, os quais dependendo do grau de hidratação favorece a formação de hidróxido de alumínio [Hart, 1956; Gorman, 2002].

Uma característica típica da morfologia do oxi/hidróxido de alumínio formado por exposição de alumínio a água em altas temperaturas é a estrutura lamelar fina que pode ser observada na figura 5.3.1 (f).

Em regiões de intermetálicos (figura 5.3.1 (d) e (e)) observa-se a formação de uma estrutura diferenciada da lamelar da boemita. Isto se deve à elevada atividade eletroquímica nas regiões dos intermetálicos. No caso de intermetálicos anódicos em relação à matriz, na interface entre estes e a matriz ocorre formação de  $\text{OH}^-$  e, conseqüentemente, ataque localizado do filme óxido com exposição do material metálico ao meio. A formação de camada de óxido com diferença de espessura entre a superfície do alumínio 1230 e o precipitado pode ser a razão pela presença de microtrincas na região de interface entre estas duas regiões, matriz e precipitado.

Estes resultados indicam que a preparação da superfície com remoção de grande quantidade de precipitados intermetálicos é benéfico para a formação de um filme de boemita uniforme e contínuo.

A superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) modificado pelo tratamento hidrotérmico de imersão em água deionizada a 100 °C por 20 minutos, identificado como HT100, (figura 5.3.2 (a) e (b)) apresenta morfologia similar à das superfícies submetidas ao tratamento HT70, porém no tratamento a maior temperatura observam-se lamelas menores e em maior número o que sugere que proporcionem uma maior cobertura do substrato metálico em comparação ao tratamento HT70.



**Figura 5.3.2** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT100 (a) e HT 70 (b).

A superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) observada por microscopia de força atômica (AFM) é mostrada na figura 5.3.3 nas condições após tratamento de preparação (Base) (a), e após tratamentos HT 70 (b) e HT 100 (c), tanto antes do ensaio de imersão (a, b e c) como após três dias de imersão em solução de cloreto de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  seguido de polarização anódica para as condições (d) após limpeza (Base), e após tratamentos HT 70 (e) e HT 100 (f).

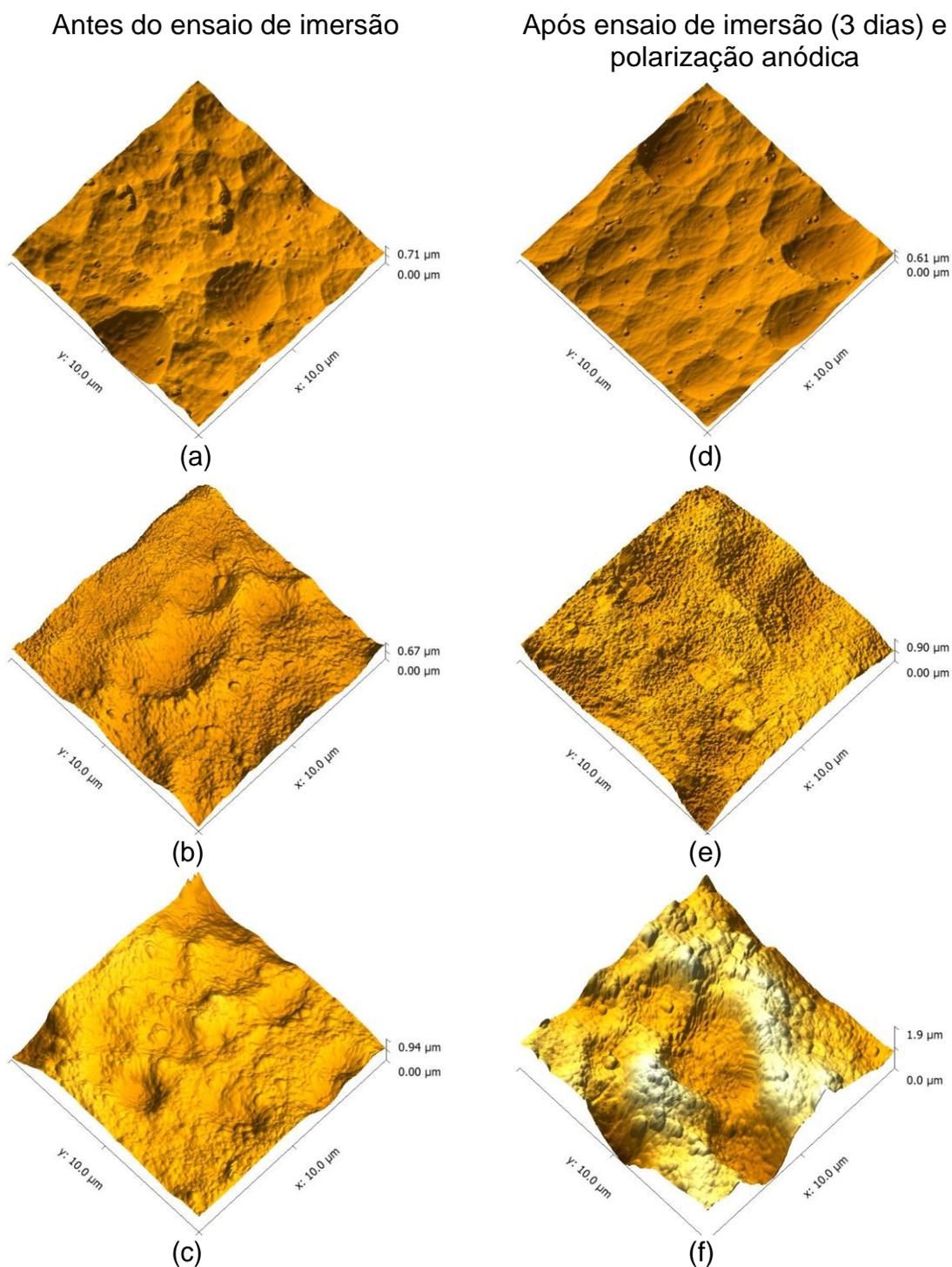
É possível observar que os tratamentos HT 70 e HT 100 resultaram em grande modificação da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) e aumento na rugosidade superficial, o que se deve à formação da estrutura lamelar da boemita. Na amostra HT 100 (figuras 5.3.3 c, f) é evidente também maior distância entre os picos e vales, mesmo antes do ensaio de imersão, resultando em superfície bastante irregular, devido provavelmente à maior atividade na superfície causada pela maior temperatura de tratamento e conseqüentemente maior agitação térmica. Os resultados também indicam filme de boemita mais espesso que o obtido pelo tratamento HT 70. Souza et al [2009, 2010] também observaram que o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico proporciona a formação de um filme mais espesso e mais defeituoso na superfície de liga de alumínio. Após 3 dias de imersão e

ensaio de polarização na superfície da amostra HT 70 é possível observar uma diminuição dos picos com indicação de uma superfície mais homogênea, todavia quanto a amostra HT 100 é possível observar maior presença de vales indicando um ataque localizado.

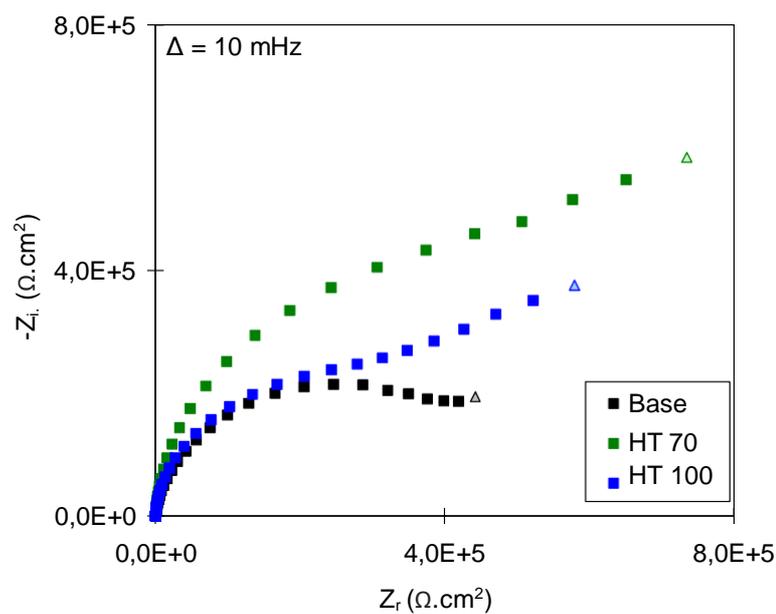
A fim de avaliar a espessura do filme formado pelos tratamentos hidrotérmicos desse trabalho, amostras do alumínio AA1230 foram polidas, submetidas ao processo de limpeza (Base) e, então, parte da superfície foi protegida com esmalte. Em seguida, amostras assim preparadas foram submetidas aos tratamentos hidrotérmicos HT70 e HT100 e, então, o esmalte foi removido com solvente, formando-se um degrau entre a liga metálica e o filme formado. A espessura do filme formado foi avaliada por AFM sendo determinados perfis de profundidade entre a parte do alumínio AA1230 que foi protegida e a que não foi protegida pelo esmalte durante o tratamento (degrau).

A espessura do filme formado pelo tratamento HT70 teve uma média de 450 nm enquanto o filme formado pelo tratamento hidrotérmico por imersão em água em ebulição teve uma espessura média de 650nm, ou seja, o filme formado na amostra HT 100 foi cerca de 1,4 vezes mais espesso do que o filme formado sobre a superfície da amostra HT 70, resultados e indicações similares formam encontrados na literatura [Souza, 2009, 2010; Santos, 2011; Yoshikwa, 2009].

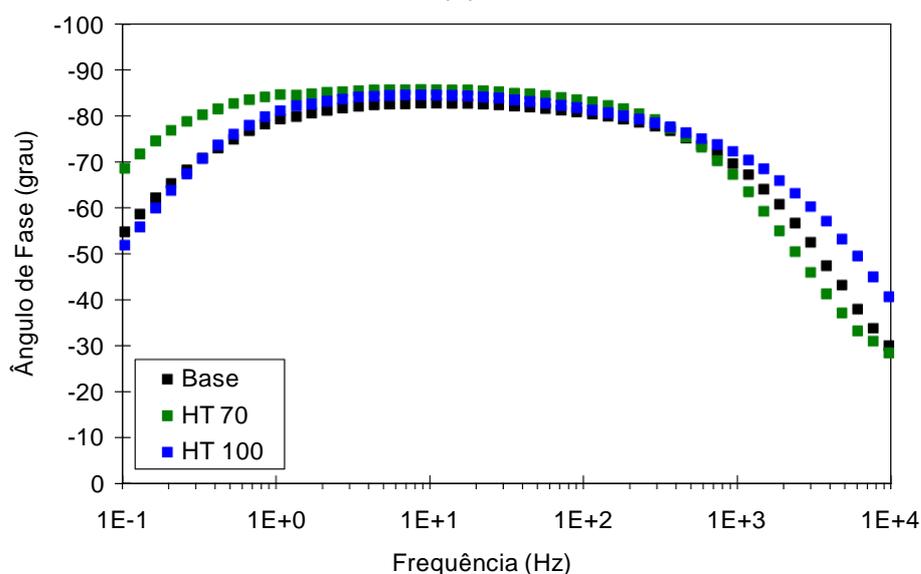
O comportamento eletroquímico das superfícies correspondentes a tratamento de preparação (Base), tratamentos hidrotérmicos a 70 °C (HT70) e a 100 °C (HT100) após 3 dias de exposição a solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl é comparado na figura 5.3.4. Nos diagramas de Nyquist é possível observar que a superfície com o tratamento HT70 apresentou as maiores impedâncias após 3 dias de ensaio de imersão entre as superfícies aqui comparadas.



**Figura 5.3.3** – Morfologia da superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) após limpeza (Base), (b) HT 70 e (c) HT 100, antes do ensaio de corrosão e após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguido por polarização anódica, para as condições (d) Base, (e) HT 70 e (f) HT 100.



(a)



(b)

**Figura 5.3.4** - Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a superfície do alumínio AA1230 após tratamentos de preparação da superfície (Base) e o mesmo tratamento seguido pelo tratamento hidrotérmico (HT 70) ou (HT 100) após 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Pelos diagramas de Bode, é possível observar que todas as amostras apresentam mais de uma constante de tempo as quais interagem. Desde a década de 70, para filmes passivos tem sido admitido que a contribuição da interface metal/filme é observada nas respostas obtidas em baixas frequências [Chão, 1981, 1982; Lin, 1981], enquanto as respostas obtidas na região de média/altas frequências devem-se à contribuição da interface filme/solução

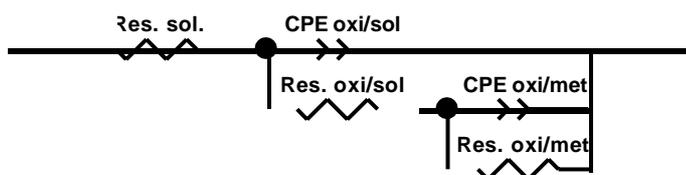
[Amstron, 1973; MacDonald, 1990]. Na tabela 5.3.1 (referentes aos resultados apresentados na figura 5.3.4) são apresentados os resultados dos ajustes de circuito equivalente de um modelo em cascata com duas constantes de tempo, uma em altas frequências representando a interface filme/solução, com respostas eletroquímicas da camada de oxi/hidróxido de alumínio mais externa e a segunda constante de tempo na região de baixas frequências representando a interface substrato/filme com respostas eletroquímicas da camada mais interna de oxi/hidróxido de alumínio. De acordo com a literatura [Gimenez-Romero, 2006] a capacitância de uma camada de óxido é inversamente proporcional a espessura da desse filme de óxido, portanto é possível observar que a os resultados de impedância eletroquímica corroboram com os resultados obtidos por AFM, sugerindo um filme mais espesso para a camada de oxi/hidróxido de alumínio formada em temperaturas mais elevadas, a camada mais externa para a amostra HT100 apresenta uma espessura média de 1,44 vezes maior que a espessura da camada exterior da amostra HT 70. Já analisando a camada mais interna a amostra HT70 apresenta uma maior espessura e/ou trata-se de uma camada mais compacta, apresentando menores valores de capacitância e maiores valores de resistências, de acordo com a literatura respostas típicas de capacitância da dupla camada elétrica e resistência a transferência de carga [Chao, 1981,1982; Lin, 1981; Palomino, 2008; Fedrizzi, 2001; Souza, 2010; Campestrini, 2004; Andreatta, 2007]. Em outras palavras os resultados do diagrama e Bode sugerem a altas frequências uma camada mais espessa para a amostra HT100, todavia em a baixas frequências um filme mais protetor é observado para a amostra HT70. Tais resultados eletroquímicos em conjunto com os resultados obtidos por AFM sugerem a formação de um filme mais espesso, porém defeituoso com poros mais alongados, o que atenua a corrosão localizada, sendo mais facilmente deteriorada do que a superfície da amostra HT70, o que justifica os resultados obtidos.

Na figura 5.3.5 são mostrados diagramas de Nyquist e Bode para a superfície modificada pelo tratamento HT70 em diferentes tempos de imersão (1, 2 e 3 dias) em solução de ensaio. É possível observar o aumento da impedância com o tempo de exposição ao eletrólito tais aumentos sugerem que

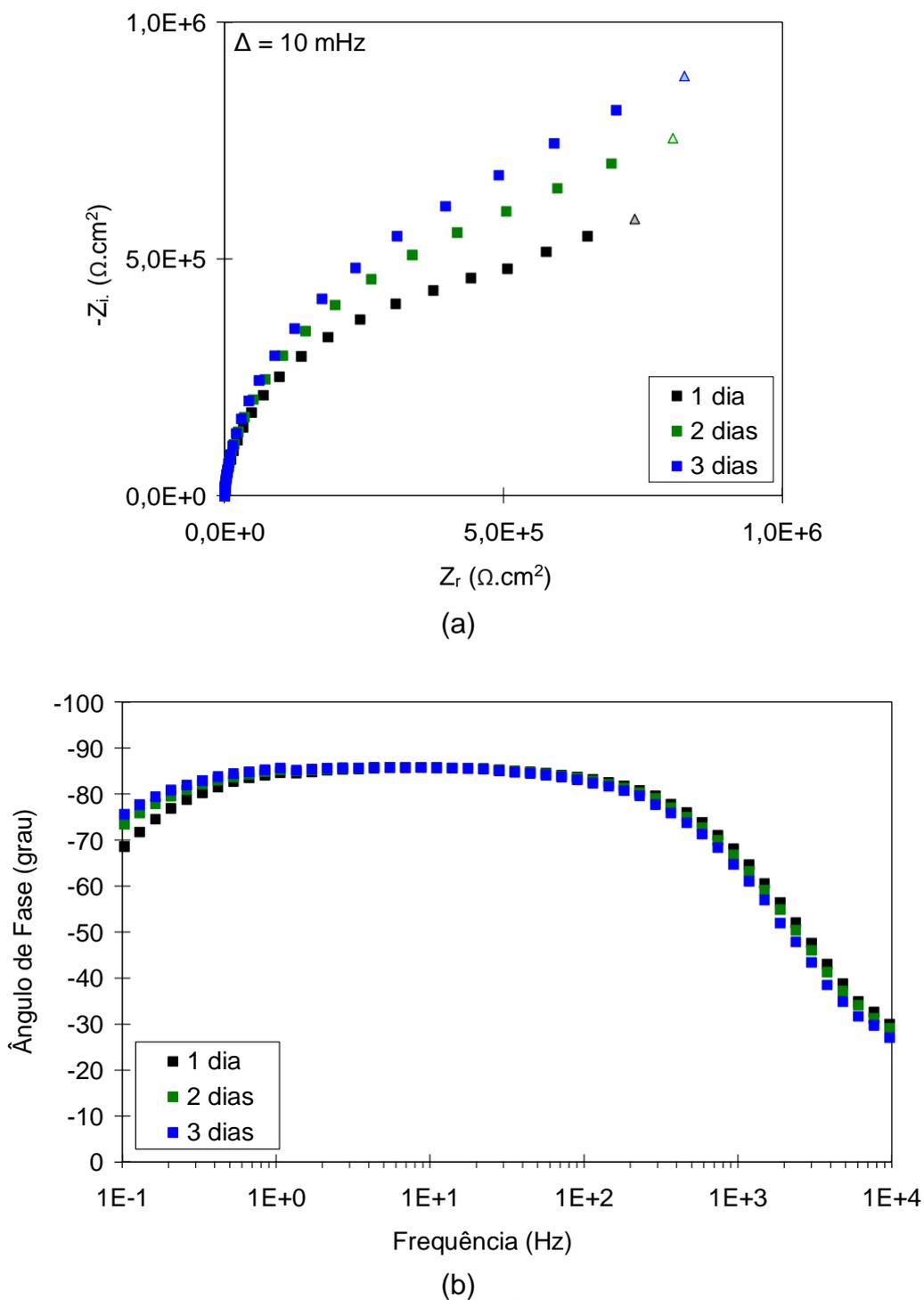
porosidade e a estrutura da camada mais externa formada de de oxi/hidróxido de alumínio permite uma hidratação dessa camada mesmo durante a imersão no meio corrosivo a temperatura ambiente e/ou um depósito de produtos de corrosão que compactuam os fundos dos poros, justificando o aumento dos valores de impedância, pois tantos os resultados das capacitâncias, para ambas constantes de tempo, diminuem com o tempo de imersão.

**Tabela 5.3.1** – Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT 70 e HT 100.

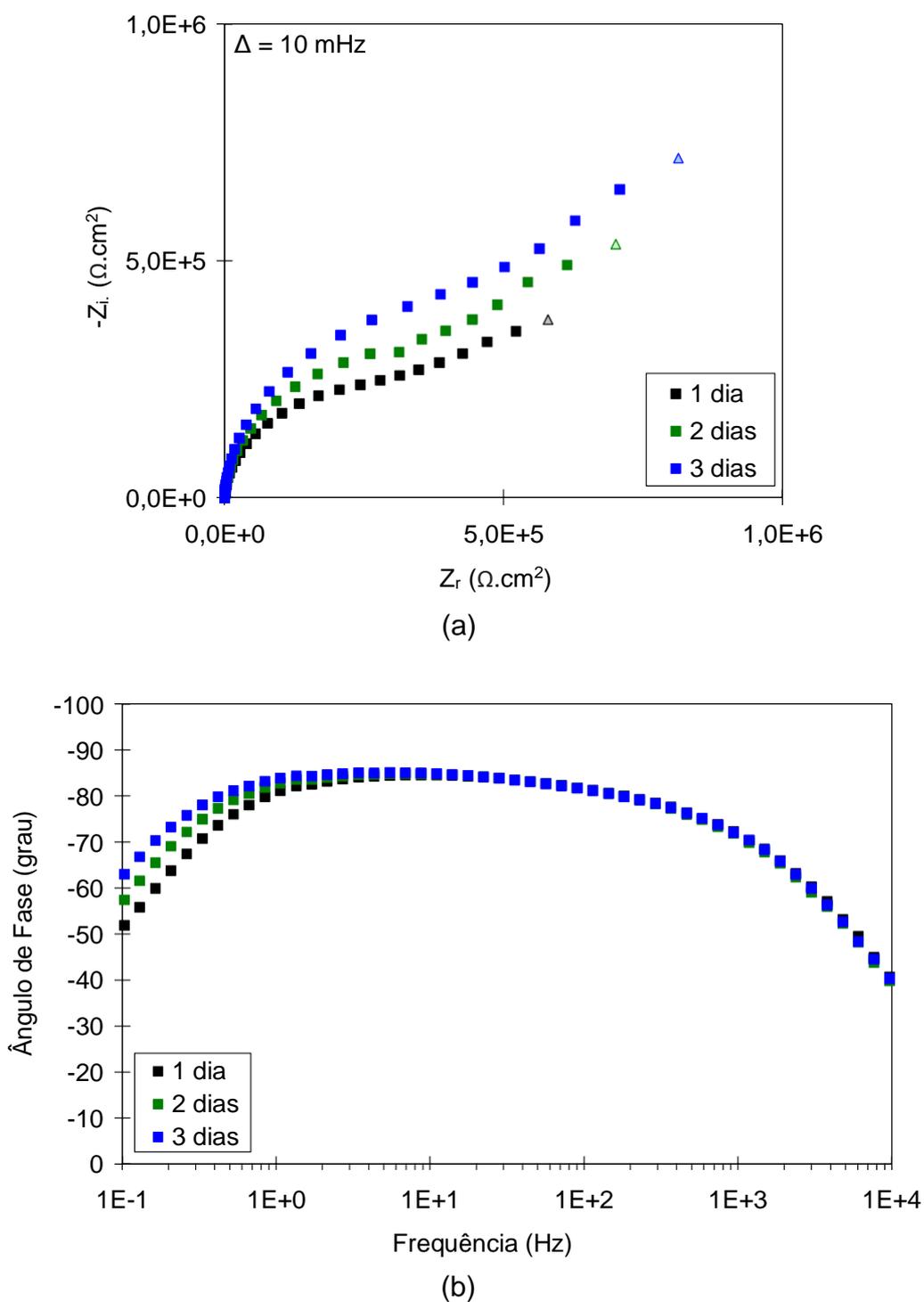
Tratamento	Res. Sol. ( $\Omega$ )	Res. oxi/sol (k $\Omega$ )	Cpe oxi/sol ( $\mu\text{F}\cdot\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha$ oxi/sol	Res. oxi/met (k $\Omega$ )	Cpe oxi/met ( $\mu\text{F}\cdot\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha$ oxi/met
HT70 1 dia	16,51	827	5,14	0,962	1180	22,1	0,914
HT 70 2 dias	15,11	1050	5,60	0,963	1580	15,8	0,876
HT 70 3 dias	16,25	1220	5,77	0,962	2360	12,0	0,833
HT 100 1 dia	12,27	427	3,84	0,958	978	16,9	0,790
HT 100 2 dias	13,73	609	3,84	0,959	1070	20,5	0,946
HT 100 3 dias	10,44	800	3,77	0,965	1590	16,6	0,947



Em relação aos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para a superfície com o tratamento HT100 apresentados na figura 5.3.6, é possível observar uma evolução da impedância mostrando aumento da mesma com o tempo de ensaio. O aumento da impedância com o tempo de imersão é justificada pela crescente hidratação da camada do óxido de alumínio com formação de oxi/hidróxido de alumínio na parte mais externa da camada, todavia os valores de capacitância da constante de tempo mais interna, sugerem que entre 1 e 2 dias essa camada diminua sua espessura e/ou apresente menor compactação do que anteriormente, o que pode ser justificado pelo início de pites.



**Figura 5.3.5** - Diagramas de Nyquist (a) e Ângulo de Fase de Bode (b) para a superfície do alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) com tratamento HT70 e após 1 dia, 2 dias e 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.



**Figura 5.3.6** - Diagramas de Nyquist (a) e Ângulo de Fase de Bode (b) para o alumínio AA1230 (material do clad da AA2024-T3) com tratamento HT 100 e após 1 dia, 2 dias e 3 dias em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Amostras do alumínio AA1230 com os diversos tratamentos testados neste trabalho foram quimicamente caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e por espectroscopia de infravermelho (FTIR) com o objetivo de identificar quimicamente as superfícies pós-tratamentos. A caracterização química da superfície pós-tratamentos é de grande importância para a compreensão dos resultados obtidos.

Os resultados de XPS para a amostra com tratamento hidrotérmico a 70 °C (HT70) e a 100 °C (HT100) são apresentados na Figura 5.3.7 (a e b) e (c e d), respectivamente. Na figura 5.3.7 (a) é possível observar que o ajuste do espectro obtido para as energias de ligações dos átomos de alumínio na superfície mais externa apresentou dois picos, centralizados em 73,60 eV (pico B) e 73,93 eV (pico A). Segundo a literatura [Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Beche, 2007; Ardelan, 2008] estes picos correspondem a respostas típicas de boemita e da ligação AlOH (gibsite e barita), respectivamente. Estes resultados são coerentes com o que é esperado de tratamentos hidrotérmicos com formação de oxi/hidróxido de alumínio e com a observação da morfologia da superfície pós-tratamento, com morfologia de estrutura lamelar, típica de oxi/hidróxido de alumínio.

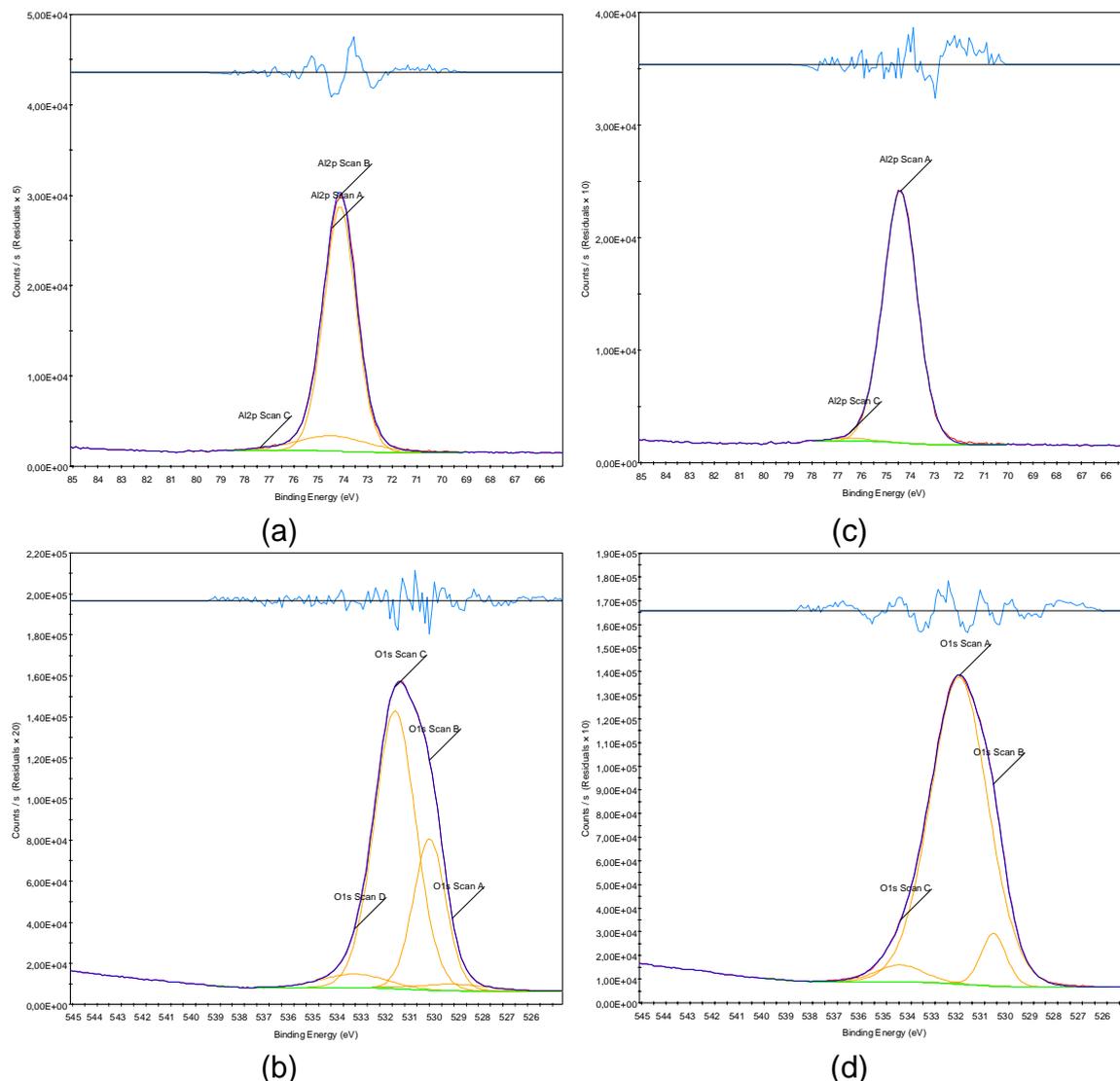
O ajuste para as ligações do oxigênio (O 1s), Figura 5.3.7 (b) indicou 4 picos com respostas de óxidos metálicos (pico A 529,03 eV e pico B 529,95) [Dabala, 2000; Brunelli, 2009]. O pico "c" está relacionado com as energias de ligação dos átomos de oxigênio presentes no oxi/hidróxido de alumínio e/ou Al-OH [Gorman, 2002; Amaya, 2012; Dabala, 2000, Yu, 2003]. Foram observadas também energias de ligação para C=O, nesse caso como contaminante na superfície. As respostas do carbono C 1s foram típicas de contaminação.

Com os resultados de XPS é possível confirmar a presença de boemita e óxidos hidratados na superfície do alumínio AA1230 pós-tratamento hidrotérmico a 70°C. A relação Al/O obedeceu a proporção de 1/2,11, muito próxima da relação teórica do oxi/hidróxido de alumínio (AlOOH 1/2), essa diferença do grau de hidratação sugere a presença de hidróxidos de alumínio sobre a superfície do alumínio 1230.

Na superfície do alumínio AA1230 pós-tratamento HT 100 (Figura 5.3.7 (c)), as respostas obtidas por XPS também são típicas de oxi/hidróxidos de alumínio, para o Al 2p. As respostas relacionadas com as energias de ligação dos átomos de Al com grupos hidroxilas presentes nos oxi/hidróxido e nos hidróxidos de alumínio (gibbsite e barita) são observados para energias entre 73,6 e 73,9 eV [Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Brunelli, 2009; Dabala, 2000; Yu, 2003; Beche, 2007; Ardelan, 2008].

As respostas para o carbono são típicas de contaminação. As energias de ligação observadas para os átomos de oxigênio (Figura 5.3.7 d) são peculiares de ligações envolvendo grupo hidroxilas, confirmando a presença de óxi/hidróxido de alumínio e/ou óxido hidratado na superfície tratada [Moulder, 1995; Hoque, 2007; Gorman, 2002; Yu, 2003]. A relação Al/O mostra razão próxima à relação teórica da oxi/hidróxidos e hidróxidos de alumínio.

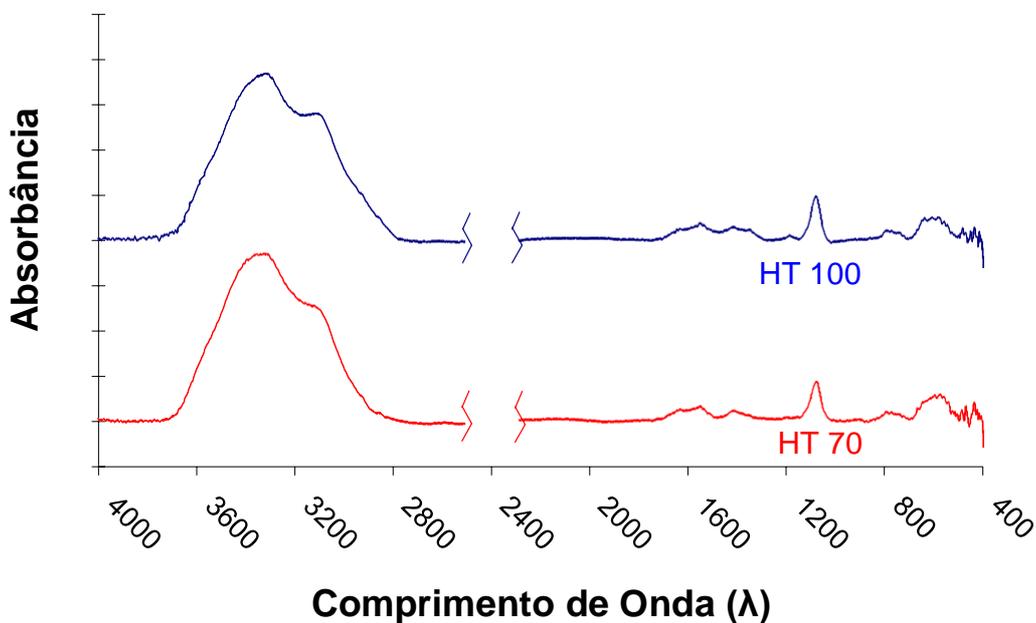
Na Figura 5.3.8 (Espectros de FTIR para a superfície do alumínio AA1230 com tratamentos hidrotérmicos HT 70 e HT 100) é possível observar bandas entre 3000 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  para as superfícies pós tratamentos HT70 e HT100. As amostras tratadas em ambas temperaturas apresentaram intensidade similares nessa região, indicando que apesar de espessuras diferentes a composição das duas superfícies apresentam similaridades químicas. De acordo com a literatura [Runida-Bleta, 2011; Vazquez, 1997, Plrhady-Tavandasht, 2010; Bouchama, 2013; Mishra, 2000; Music, 1997; Liu, 2011; Lin, 1983; Hassanzadeh-Tarpizi, 2011; Albadarina, 2014; Li, 2008; Kasapabutr, 2004; Suresh, 2014; Khadsea, 2014; Caiut, 2008] respostas nesta região estão relacionadas com o modo vibracional de alongamento das ligações –OH provenientes da boemita e da água adsorvida em óxidos metálicos.



**Figura 5.3.7** – Espectros por XPS para a superfície do alumínio AA1230 pós tratamento hidrotérmico a 70 °C (HT 70); região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio e; para a superfície pós tratamento hidrotérmico a 100 °C (HT 100) mostrando a região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (c) alumínio e (d) oxigênio.

As vibrações no modo de flexão das ligações –OH e que ocorrem em  $1630\text{ cm}^{-1}$  [Runida-Bleta, 2011; Vazquez, 1997, Pirhady-Tavandasht, 2010; Bouchama, 2013; Lin, 1983; Li, 2008; Suresh, 2014] aparecem nos filmes formados pelos tratamentos hidrotérmicos em ambas temperaturas, 70 °C e 100 °C. Intensos picos são observados no comprimento de onda de  $1100\text{ cm}^{-1}$  para ambas temperaturas. Vazquez *et al* [1997] relacionaram as respostas em 1072 e  $1120\text{ cm}^{-1}$  com a vibração de alongamento Al-O. Outros autores [Music, 1997; Liu, 2011; Lin, 1983; Hassanzadeh-Tarpizi, 2011] relacionam tais repostas com as vibrações da ligação Al-OH, ambas associadas à presença de

boemita e óxido de alumínio, conforme já indicado pelos resultados apresentados anteriormente.



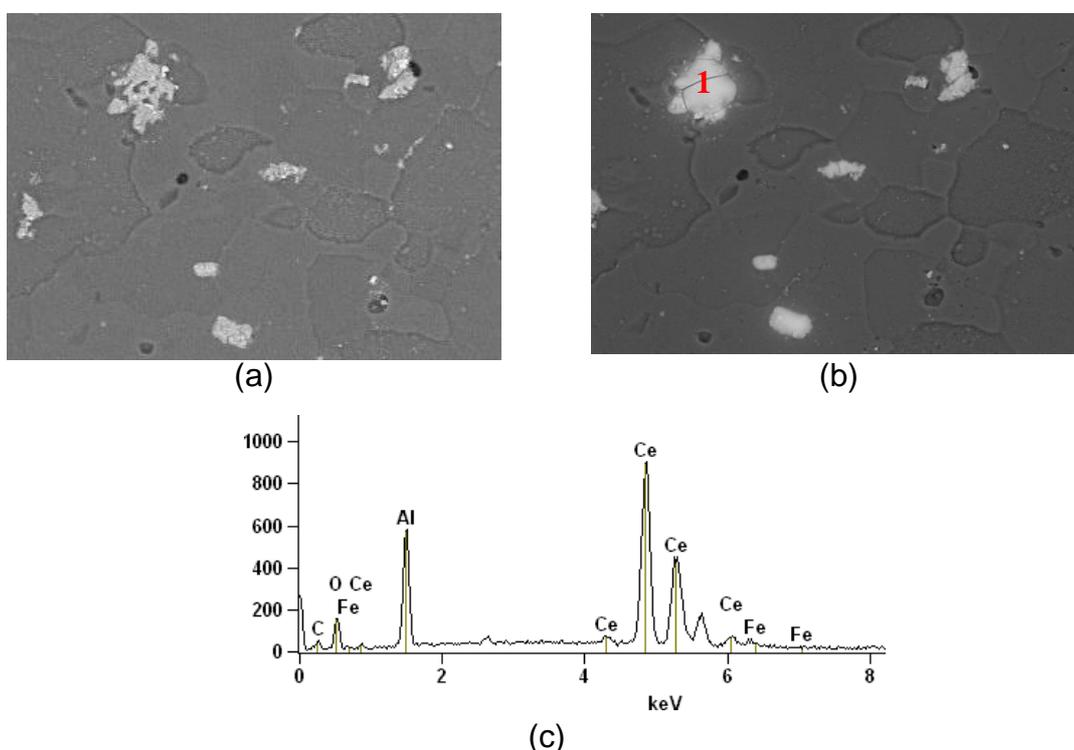
**Figura 5.3.8** – Espectros de FTIR para a superfície do alumínio AA1230 com tratamentos hidrotérmicos HT 70 e HT 100.

#### 5.4 – Influência da adição de cério no tratamento hidrotérmico

A aplicação de cério em tratamentos de proteção à corrosão vem sendo usada há algumas décadas devido a sua potencialidade de substituir os tratamentos contendo cromo hexavalente [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Santos, 2011; Hinder, 2014, Palomino, 2007, 2008; Campestrini, 2004; Dabala, 2000]. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de íons de cério nos tratamentos hidrotérmicos.

As superfícies da liga AA1230 (clad sobre a liga AA2024-T3) foram modificadas por tratamentos hidrotérmicos em duas temperaturas, identificadas como HTCe70, onde as amostras foram imersas em soluções contendo íons de cério a 70° C e imersas em soluções contendo íons de cério em ebulição, estas por sua vez identificadas como HTCe100.

Na figura 5.4.1 é apresentada a superfície da liga AA1230 antes (a) e após o tratamento hidrotérmico contendo íons de cério (b), assim como o mapeamento da análise química por EDS. Tais imagens são apresentadas com o objetivo de confirmar o que já é bem discutido e aceito na literatura [Palomino, 2006, 2007; Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Santos, 2011; Hinder, 2014, Campestrini, 2004; Pereira, 2008; Dabala, 2000; Amaya, 2012], que os revestimentos de cério atuam por polarização das reações catódicas. Devido à diferença de potencial entre a matriz de alumínio e os precipitados intermetálicos ocorre a formação de pilhas galvânicas. Nos precipitados intermetálicos catódicos em relação à matriz, ocorre a reação de redução de oxigênio com a liberação de íons  $\text{OH}^-$  e, conseqüentemente, um aumento localizado do pH nas regiões catódicas (regiões sobre os precipitados). Por sua vez, íons de cério em solução reagem com os íons  $\text{OH}^-$  formando hidróxido de cério, o qual apresenta baixíssima solubilidade e precipita sobre as regiões catódicas.



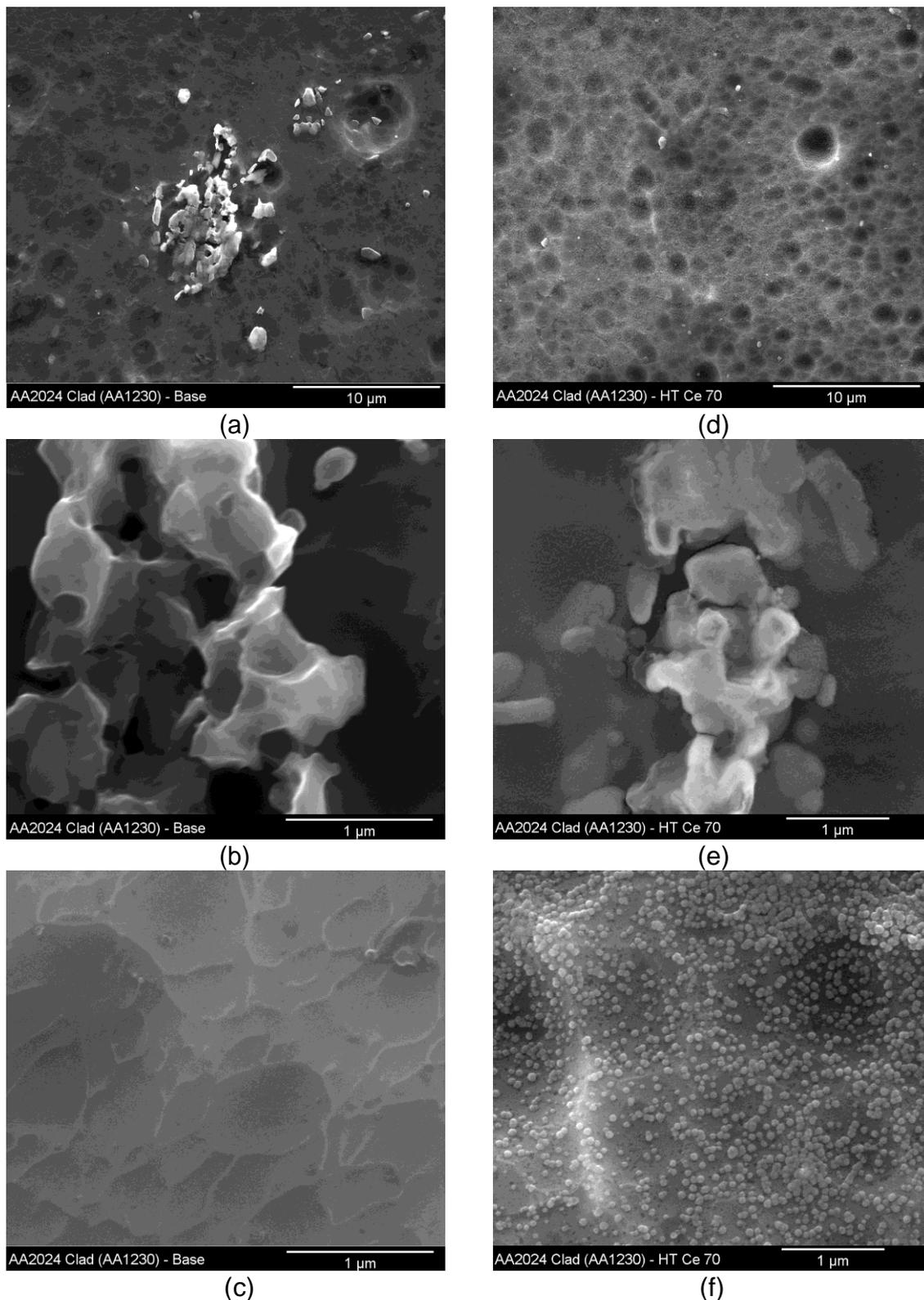
**Figura 5.4.1** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) (a) antes da modificação pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70, (b) modificada pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70 e (c) resultado de EDS da composição química do precipitado indicado pelo ponto 1 na imagem b.

Na figura 5.4.1 (a) é possível observar a presença de partículas de intermetálicos as quais aparecem cobertas por um produto branco (figura 5.4.1 b), apresentando em alguns casos trincas e/ou fissuras. De acordo com a literatura [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Santos, 2011; Hinder, 2014] o produto formado apresenta característica gelatinosa e quando ocorre a secagem desse produto gelatinoso, surgem trincas devido ao alívio de tensão. Na figura 5.4.1 (c) é possível a confirmação que esse produto é rico em cério, de acordo com a literatura [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Santos, 2011; Hinder, 2014] o produto formado sobre precipitados catódicos em relação a matriz trata-se uma mistura contendo hidróxidos e oxi/hidróxido de cério assim como hidróxidos de alumínio.

Como discutido anteriormente as etapas de limpeza e ataque químico proporcionam o destacamento de precipitados intermetálicos, em alguns casos removendo os intermetálicos por inteiro, deixando o relevo na matriz. Quando as partículas intermetálicas são muito grandes essas são removidas parcialmente e as partes que permanecem apresentam características quebradiças (figura 5.4.2 a, b).

Os revestimentos de cério além de se depositarem sobre os precipitados, também se depositam sobre a matriz de alumínio da liga AA1230, conforme mostrado na figura 5.4.2 (f).

Quando as superfícies, modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70, são observadas com maiores aumentos é possível observar a presença de nódulos em toda a superfície da matriz (figura 5.4.2 f). Fahrenholtz *et al* [2002], observaram por MEV a presença de esferas brancas na superfície do filme à base de cério formado sobre a liga AA7075-T6. Por meio de análise por EDS os autores comprovaram que tais esferas possuíam cério em suas composições (entre 7,2% a 9,4% em porcentagem atômica), e tinham dimensões de centenas de nanômetros de diâmetro.



**Figura 5.4.2** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza identificada Base (a), (b) e (c) e modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT Ce70 (d), (e) e (f).

Wang *et al* [1998] sintetizaram micro esferas de óxidos de alumínio dopadas com óxido metálico diferente, a partir da reação da boemita com óxido metálico e nitratos em meio ácido por processo sol-gel a 80 °C. Gravani *et al* [2010] obtiveram um oxi-hidróxido de alumínio dopado com íons de cério, através de tratamento hidrotérmico da camada anodizada em solução contendo nitrato de cério a temperatura em torno de 90 °C, como subproduto antes da obtenção de nanotubos de alumina dopada com cério.

Kundu *et al* [2002] proporcionaram a reação de boemita e nitrato de cério para a síntese de alumina dopada com óxido de cério, todavia durante as etapas iniciais do processo (dopagem da boemita com íons de cério à temperatura de 80 °C) observaram a formação de um produto gelatinoso a base de oxi/hidróxido de alumínio e cério.

O uso associado de terras raras e boemita foi objetivo do trabalho de pesquisa de Caiut *et al* [2007], os quais sintetizaram nanoesferas de boemitas dopadas com terras raras utilizando a metodologia sol-gel à temperatura em torno de 75 °C. Tais esferas apresentaram diâmetros da ordem de centenas de nanômetros. Esferas ocas de complexos de cério-alumínio com diâmetros desde dezenas até centenas de nanômetros foram obtidos por Luhrs *et al* [2007].

Vários autores [Shchukin, 2004; Sun, 2005; Sandiumenge, 2005] sintetizaram por diferentes técnicas esferas de óxidos de cério em escalas micrométricas e nanométricas, a partir de sais de cério, por síntese reversa de micelas.

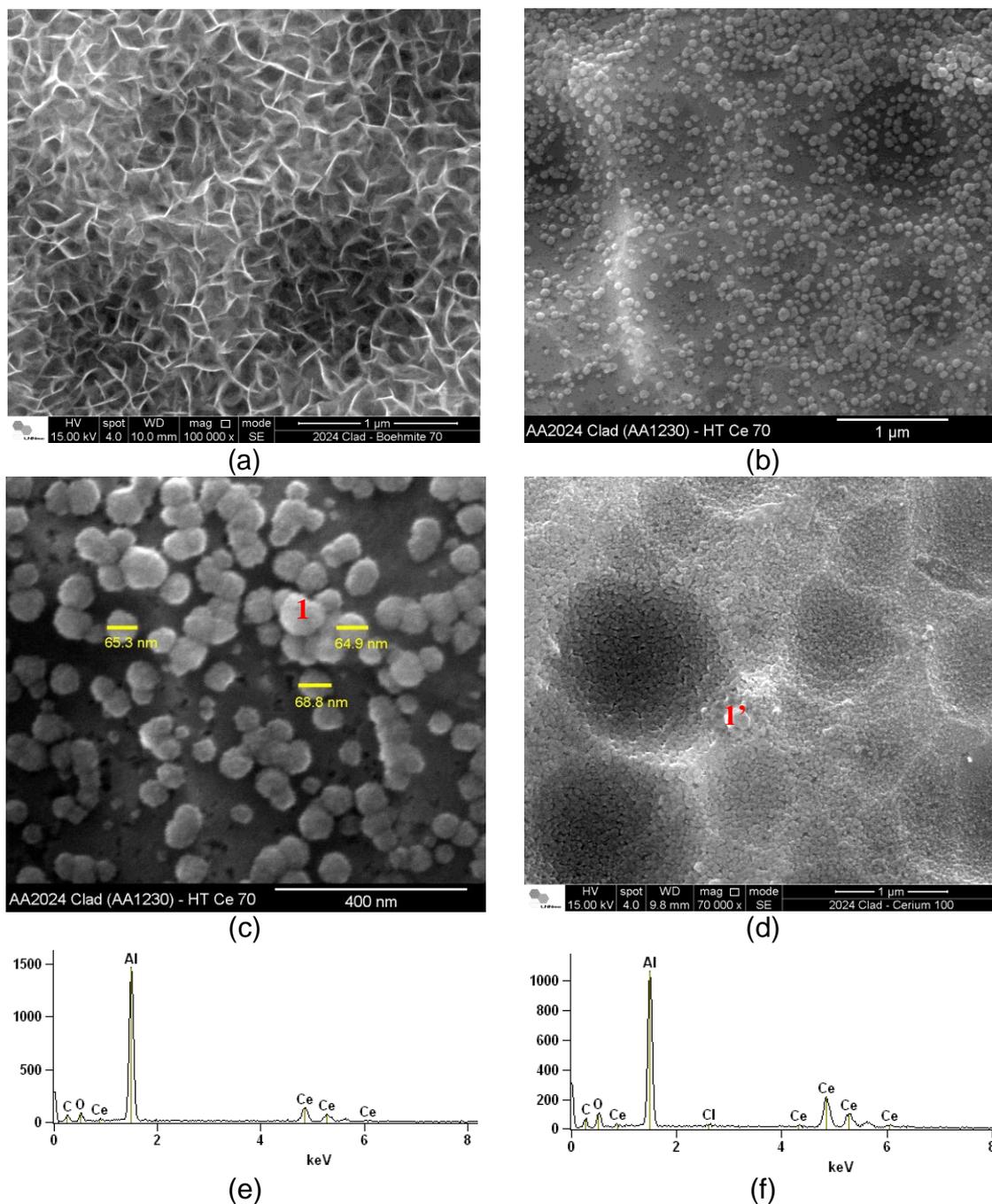
De acordo com trabalhos de Davis [1987], Lee [1995] e Guillicoski [2016] a formação de oxi/hidróxido de alumínio apresenta estrutura lamelar e a formação de hidróxido de alumínio apresenta morfologia esférica. Vários autores observaram a formação de hidróxidos sobre a superfície [Niroumandrad, 2015; Chen, 2009, Lee, 1995 e Zeng, 1998] do alumínio por processos hidrotérmicos. Portanto acredita-se que o tratamento hidrotérmico em solução de íons de cério favoreça a formação de um produto complexo derivado da reação de hidróxidos de alumínio e nitrato de cério. A discussão de tal mecanismo será aprofundada na sessão 6.2.

A formação desse produto é possível que ocorra por nucleação e crescimento desses nódulos, onde ocorre quando os sais de cério precipitam formando compostos de cério hidratados [Sun, 2005; Terribile, 1998]. De acordo com a literatura, o pH do ponto isoelétrico para o hidróxido de cério hidratado está na faixa de 6,75 – 8. Em um meio com alcalinidade acima dessa faixa o hidróxido de cério hidratado está carregado negativamente e a hidrólise dos íons de cério em água promove a precipitação coloidal de um composto e coordenação de cério, podendo formar micelas e/ou nuclear na matriz atraindo outros íons presentes no meio [Sun, 2005; Xia, 2003; Parks, 1965]. Portanto, a formação de um complexo de coordenação a base de cério-alumínio na superfície da liga AA1230 é favorecida. Isso justifica os resultados preliminares apresentados, onde é visível que a superfície do alumínio possui uma reserva de compostos de cério que são liberados quando se inicia a corrosão.

Na figura 5.4.3 são apresentadas as superfícies da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) modificadas pelos tratamentos HT 70 (a), HT Ce70 (b, c), HT Ce100 (d) e análises de EDS (e, f). Pode-se afirmar que a adição dos íons de cério no tratamento hidrotérmico modificou as superfícies da liga AA1230 diferentemente do tratamento hidrotérmico somente em água.

Como já discutido anteriormente, as superfícies modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT70 apresentam a formação de um filme de oxi/hidróxido de alumínio (estrutura lamelar), enquanto as amostras tratadas pelos tratamentos hidrotérmicos HTCe70 e HTCe100, apresentaram as superfícies parcialmente (HTCe70 figura 5.4.3 b) e totalmente (HTCe100 figura 5.4.3 d) cobertas por nódulos, não apresentando a estrutura lamelar. As análises de EDS (figuras 5.4.3 e, f) indicam que as esferas formadas (HTCe70) possuem cério em suas composições e da mesma maneira o filme que formado pelo tratamento HTCe100, o que condiz com a hipótese de formação de composto complexo a base de cério e alumínio.

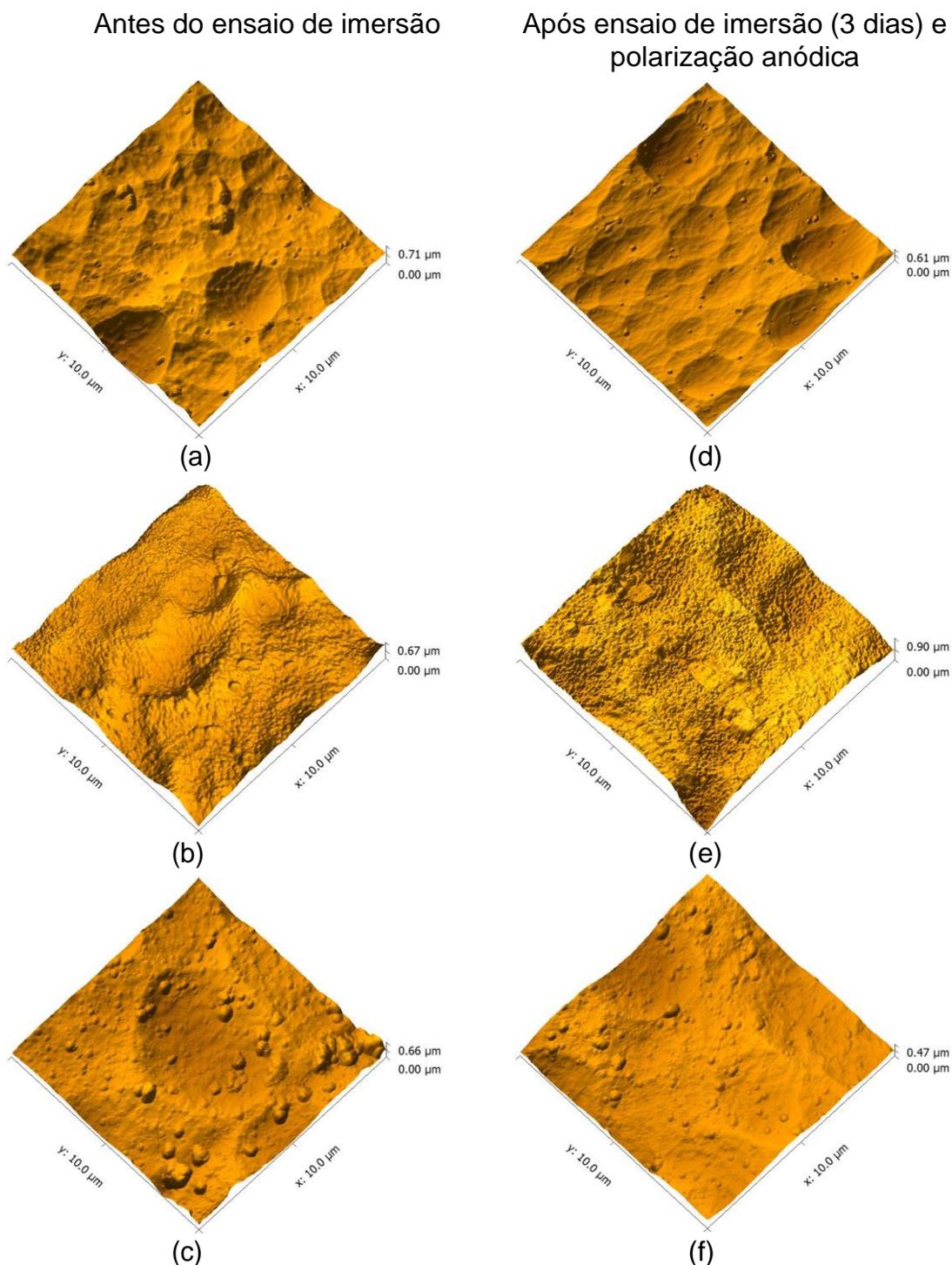
Na figura 5.4.3 c é possível observar que os nódulos formados sobre a superfície da matriz apresentam diâmetros da ordem de dezenas de nanômetros, o que condiz com a literatura [Fahrenholtz, 2002; Wang, 1998; Kundu, 2002; Luhrs, 2007; Caiut, 2007].



**Figura 5.4.3** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT70 (a), HT Ce70 (b),(c - maior aumento), HT Ce100 (d), resultado de EDS para o ponto 1 da imagem c (e) e resultado de EDS para o ponto 1' da imagem d (f).

Na figura 5.4.4 são apresentadas as morfologias observadas por AFM da superfície das amostras que sofreram modificações pelo tratamento hidrotérmico por imersão em solução contendo íons de cério (c, f), com o intuito

de comparação são apresentadas as morfologias para as amostras Base (a, d) e HT 70 (b, e).



**Figura 5.4.4** – Morfologia da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) após limpeza (Base), (b) HT 70 e (c) HT Ce70, antes do ensaio de corrosão e (d), após limpeza (Base), (e) HT 70 e (f) HT Ce70, após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguido por polarização anódica.

Como já mostrado e discutido anteriormente, o tratamento hidrotérmico em presença de íons de cério modificou as superfícies da liga AA1230 (clad sobre a liga 2024-T3) diferentemente do tratamento hidrotérmico em água deionizada. Devido a presença de nódulos em lugar da estrutura lamelar, tais superfícies apresentam menor rugosidade quando comparadas com as superfícies modificadas pelos tratamentos HT 70 e HT 100.

A figura 5.4.4 (f) mostra uma superfície aparentemente com menor rugosidade, o que sugere que o ensaio de polarização anódica favoreceu o destacamento de precipitados intermetálicos menores. Uma segunda explicação que corrobora com tais resultados, é que durante o processo de corrosão ocorre uma precipitação homogênea de hidróxidos de cério em toda a superfície, provenientes da conversão dos nódulos em praticamente um filme em toda a superfície.

Os resultados comparativos de espectroscopia de impedância eletroquímica para os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl são apresentados na figura 5.4.5 (a – diagrama de Nyquist, b – diagrama de Bode ângulo de fase). Pelo diagrama de Nyquist é possível observar que os tratamentos hidrotérmicos em presença de íons de cério apresentaram os maiores valores de impedância entre os comparados na figura 5.4.5. Pelos diagramas de Bode é possível afirmar que todos os tratamentos indicam a presença de mais de uma constante de tempo.

Na literatura [Chao, 1981, 1982; Lin, 1981; Palomino, 2008; Fedrizzi, 2001; Souza, 2010; Campestrini, 2004; Andreatta, 2007] vários autores sugerem a influência de duas constantes de tempo em revestimentos de cério sobre ligas de alumínio da série 1xxx. As respostas na faixa de altas frequências sugerem respostas do comportamento eletroquímico da interface filme/solução, enquanto os resultados na região de baixas frequências estão relacionados a respostas típicas da interface filme/substrato, os quais nesse caso podem ser acessíveis através da porosidade e defeitos da camada formada sobre a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3). Na tabela 5.4.1 são apresentados os resultados dos ajustes para cada constante de tempo.

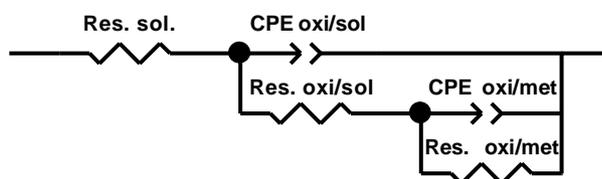
A superfície modificada em presença de íons de cério em temperatura mais elevada (HT Ce100) apresentou características mais capacitivas do que a

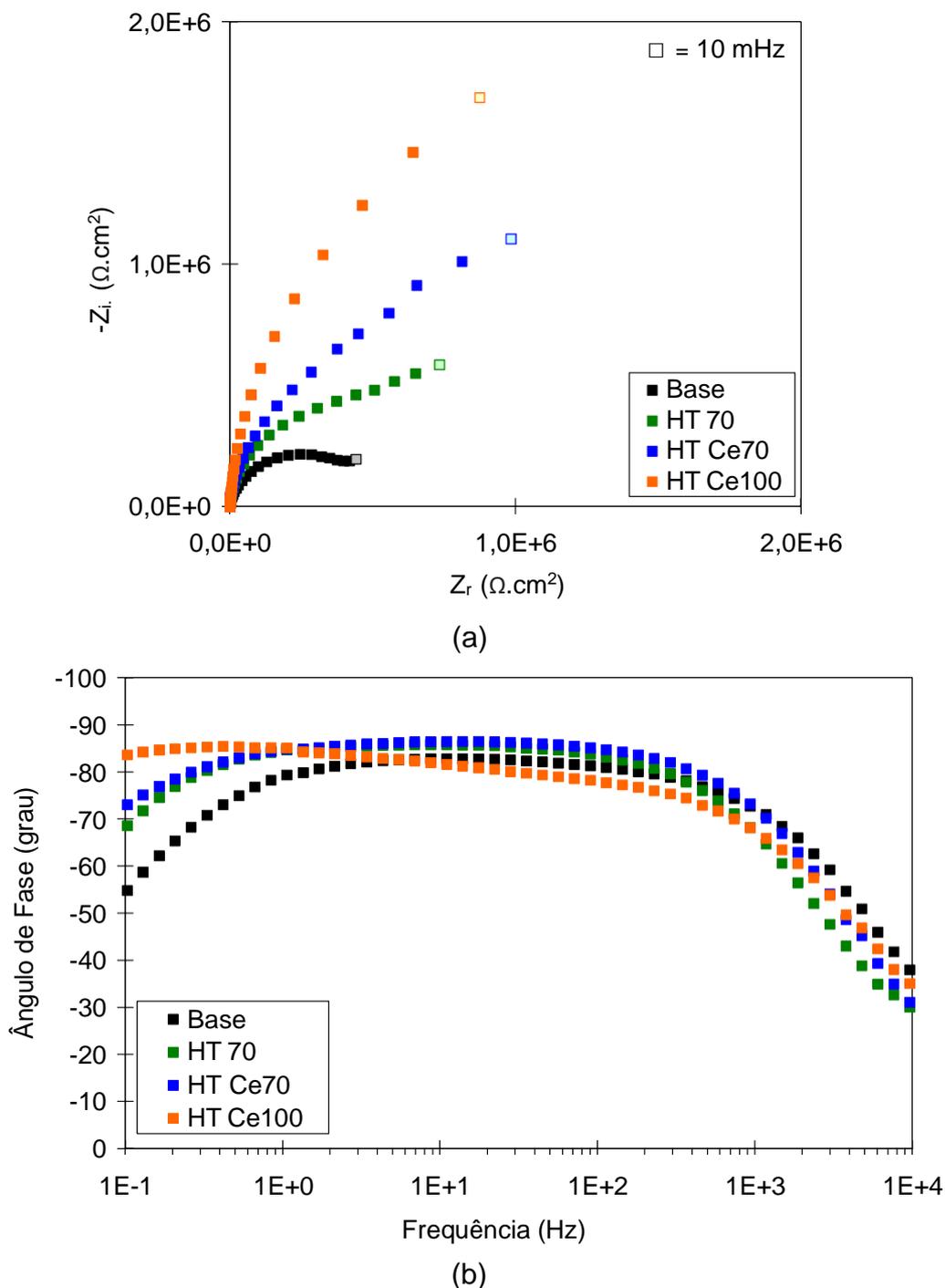
superfície modificada à temperatura de 70 °C. Devido às diferentes características (densidade e composição) dos filmes formados (HTCe70 estrutura esférica e HTCe100 filme com trincas) não é possível fazer uma correlação comparativa entre as espessuras usando os valores de capacitância entre os dois tratamentos. Todavia, é possível verificar que os valores de resistência ( $R_{\text{oxi/sol}}$ ) do filme mais externo são maiores para as superfícies tratadas à temperatura mais elevada (HTCe100). Este resultado já era esperado a partir das indicações obtidas por MEV.

O tratamento da superfície do alumínio AA1230 a 100 °C (HTCe100) proporcionou a formação de um filme contínuo que cobriu toda a superfície da amostra. A parte mais externa desse filme apresentou alta estabilidade, o que foi indicado pela baixa variação dos valores de resistência e capacitância a ele associado. Todavia, para as respostas da parte mais interna, observa-se que os valores de capacitância ( $CPE_{\text{oxi/met}}$ ) aumentam com o tempo de imersão e, inversamente, os valores de resistência ( $R_{\text{oxi/met}}$ ) diminuíram com o tempo do ensaio de corrosão. Estes resultados sugerem que está ocorrendo ataque da parte mais interna do filme formado em contato com o meio corrosivo.

**Tabela 5.4.1** – Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HTCe70 e HTCe100.

Tratamento	$R_{\text{sol}}$ ( $\Omega$ )	$R_{\text{oxi/sol}}$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$CPE_{\text{oxi/sol}}$ ( $\mu\text{F}.\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{\text{oxi/sol}}$	$R_{\text{oxi/met}}$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$CPE_{\text{oxi/met}}$ ( $\mu\text{F}.\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{\text{oxi/met}}$
<b>HTCe70 1 dia</b>	11,81	1250	4,60	0,96	2430	6,95	0,84
<b>HTCe70 2 dias</b>	13,24	2760	5,60	0,97	2950	2,65	0,76
<b>HTCe70 3 dias</b>	13,16	3330	5,38	0,96	3320	2,69	0,77
<b>HTCe100 1 dia</b>	10,52	4320	6,24	0,96	5470	14,80	0,86
<b>HTCe100 2 dias</b>	10,83	4150	6,22	0,93	4310	16,00	0,86
<b>HTCe100 3 dias</b>	10,68	3390	6,29	0,96	2820	16,20	0,88





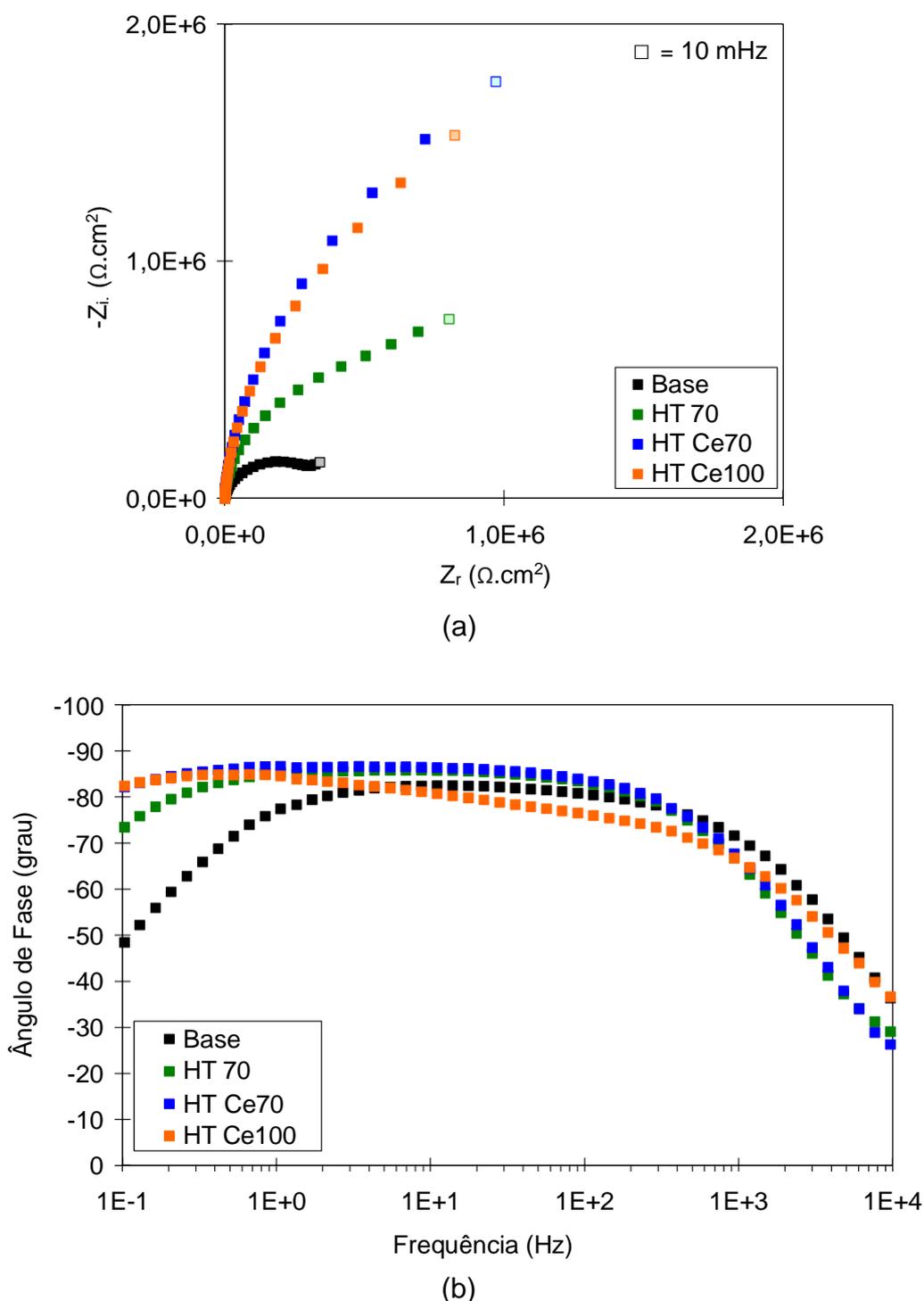
**Figura 5.4.5** - Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024) após limpeza (Base), e tratamentos hidrotérmicos HT 70, HT Ce70 e HT Ce100 após 1 dia de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

O processo de corrosão ocorre no fundo do poro/pite/defeito (qualquer um que esteja na superfície) da parte mais interna da camada superficial. Em consequência há diminuição da continuidade dessa camada, o que justifica o aumento da capacitância e a diminuição dos valores de resistência.

Na figura 5.4.6 são apresentados os diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 2 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. É possível observar que, com a evolução da corrosão para o tratamento HTCe70, os valores de impedância aumentaram quando comparados com os resultados para 1 dia de imersão, sugerindo crescimento e/ou hidratação dessa camada e deposição de produtos de corrosão insolúveis no poros/defeitos, como hidróxido de cério, sobre os intermetálicos.

De acordo com a literatura [Hider, 2014; Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2009; Izaltino, 2012; Dabala, 2000] revestimentos contendo íons de cério apresentam mecanismo de proteção à corrosão por polarização das reações catódicas. Na tabela 5.4.1 é possível observar que ambas constantes de tempo (parte mais externa e mais interna da camada) influenciaram na evolução da resistência à corrosão. Vale ressaltar que a interface mais interna para o tratamento HTCe70 apresentou menores valores de capacitância e maiores valores de resistência com o passar do tempo de imersão. Em contrapartida, há diminuição para o tratamento a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dos valores de resistência das duas camadas e para  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , os valores aumentam, mas são muito próximos para as duas camadas após 2 dias.

Ao analisarmos os resultados da tabela 5.4.1, observa-se um aumento dos valores de resistência para as amostras HTCe70, com apoio dos resultados da caracterização morfológica por MEV, tais aumentos de resistência podem ser justificados por uma maior exposição da matriz devido a formação de compostos de coordenação a base de cério no formato de nódulos, portanto o contato da superfície com a solução aquosa do ensaio pode favorecer a formação de um produto de corrosão hidratado á base de oxihidróxidos de alumínio e cério, favorecendo a repassivação do filme, com o passar do tempo.



**Figura 5.4.6** - Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clada da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 2 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

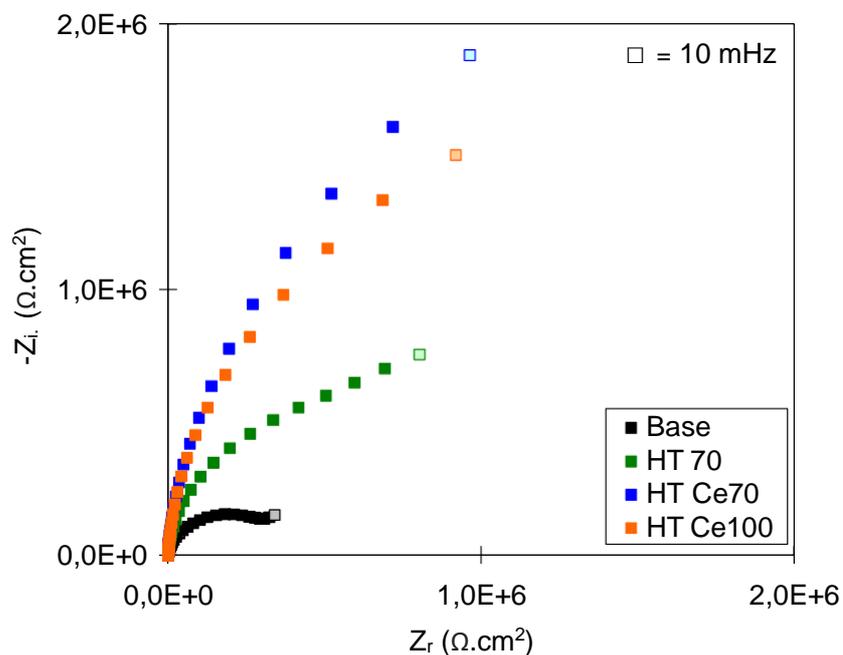
É possível observar que a interface óxido/metal da amostra HTCe70 é controlada por processos mistos de transferência de carga e de difusão, os

valores de  $\alpha$  diminuem do primeiro para o segundo e terceiro dia, isso corrobora com a hipótese de repassivação e precipitação de produto de corrosão nos defeitos/poros dificultando os caminho que os ânions de oxigênio tem que percorrer até atingir a superfície da matriz.

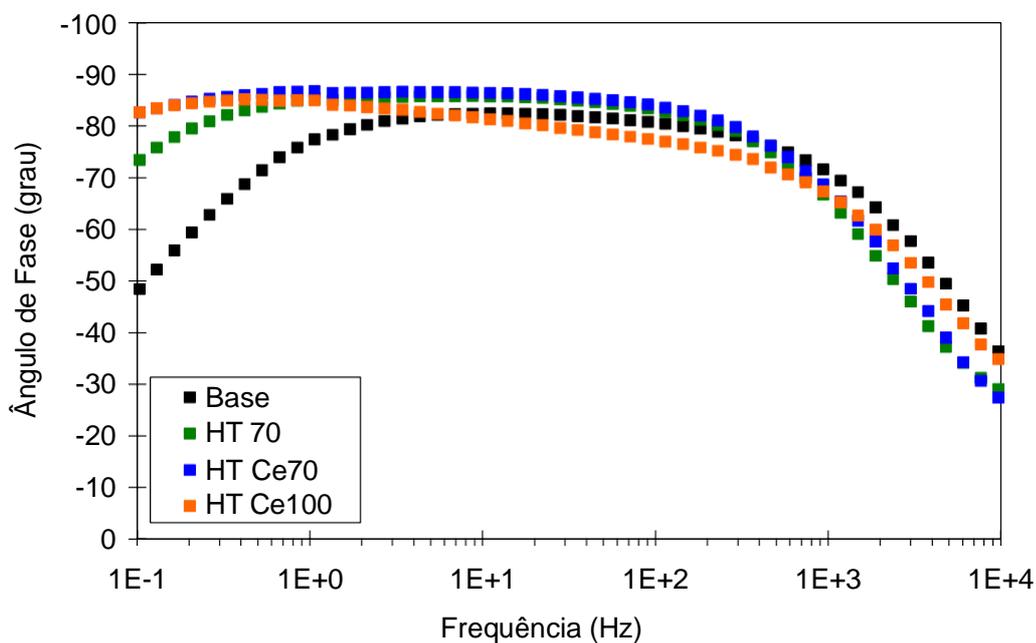
Já as amostras HTCe100 mostraram a formação de uma camada contendo cério com morfologia diferenciada, a qual proporcionou uma superfície completamente coberta, nesse caso existe a tendência de degradação desse filme na parte mais interna dessa camada devido a porosidade.

Em outras palavras, em ambas as amostras existe uma competição entre os processos de ataque e de repassivação e/ou formação, para a amostra HTCe70 o processo de repassivação ou crescimento prevalece, enquanto para a amostra HTCe100 o processo de ataque é favorecido devido a limitação de matriz exposta para repassivação e a espessura do filme proporcionando um poro/defeito longo, conseqüentemente ataque localizado. Essa explicação justifica os resultados obtidos, pois os valores de resistência da interface mais interna  $R_{\text{oxi/met}}$  diminuem com o passar do tempo, enquanto os valores de capacitância mostram maior quantidade de cargas associadas com a amostra HTCe 100 o que indicam mais processos eletroquímicos ocorrendo na interface óxido/metálico provavelmente devido a degradação da camada mais interna, justificando a explicação anterior de que os processos de ataque da superfície prevalecem quanto aos processos e repassivação, em caminho oposto os valores de capacitância para a amostra HTCe 70 diminuem, confirmando a tendência de repassivação.

Na figura 5.4.7 são mostrados os diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 3 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. Um destaque para essas figuras é a evidência de que a repassivação e/ou formação do filme (HTCe 70) durante o tempo de imersões são favorecidos e que os valores de impedância são ligeiramente mais capacitivos do que o filme formado a temperaturas mais elevadas.



(a)



(b)

**Figura 5.4.7** - Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clada da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos Base, HT70, HTCe70 e HTCe100 após 3 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

As amostras que foram tratadas hidrotérmicamente em solução de íons de cério também foram analisadas por XPS e FTIR. Na figura 5.4.8 é possível

observar os espectros de FTIR das amostras tratadas por imersão em solução com íons de cério a 70 °C (HTCe70) e em ebulição (HTCe100). Ambas as superfícies apresentaram um duplo pico entre os comprimentos de onda de 1360 e 1384  $\text{cm}^{-1}$ .

Vários pesquisadores [Runida-Bleta, 2011; Albadarina, 2014; Caiut, 2008] relacionam respostas nessa região com as vibrações das ligações entre os átomos N-O. Runida-Bleta [2011] e Albadarina [2014] observaram esses picos quando proporcionaram a reação de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  com boemita e camada de óxido de alumínio, respectivamente. Bleta sugeriu que o cério está presente na superfície da boemita na forma de um composto de coordenação, perdendo um ou dois ânions de  $\text{NO}_3^-$ . Albadarina também sugeriu que o hidróxido de cério responde com as vibrações da ligação Ce-OH nos comprimentos de onda entre 1067 e 1147  $\text{cm}^{-1}$ .

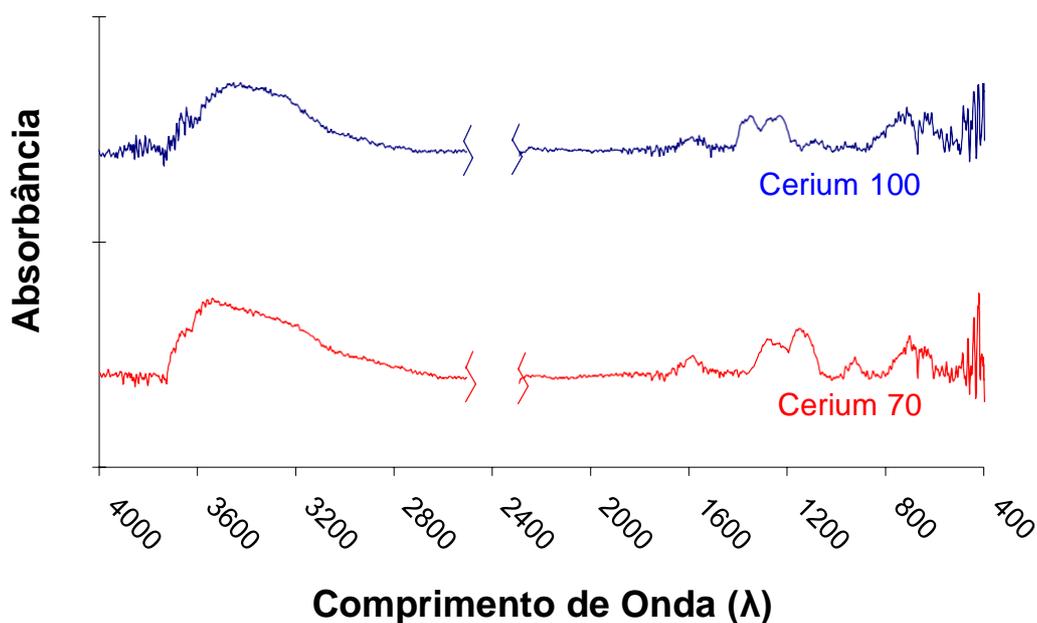
É possível verificar que a superfície tratada em solução contendo cério apresentou uma banda (3000 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) de menor intensidade e ligeiramente deslocada para 3600  $\text{cm}^{-1}$  em relação às superfícies após tratamento hidrotérmico em água (HT70 e HT100 – figura 5.3.8). Este resultados sugere a formação de um filme mais compacto e/ou de menor espessura, onde compostos de cério preencheriam os espaços vazios, interagindo com a boemita.

Na figura 5.4.9 são apresentados os resultados de XPS para a superfície modificada em solução contendo íons de cério a 70 °C (HTCe70) e em ebulição (HTCe100). Ambos os tratamentos apresentaram respostas similares para as energias de ligação do Al 2p, do C 1s, do O 1s do Ce 3d e do N 1s.

Para a resposta do Al 2p é possível observar um deslocamento do pico associado com a ligação Al-OH. Tal deslocamento está relacionado aos diferentes graus de hidratação ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) da camada de oxi-hidróxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$ ) [Gorman, 2002; Kloprogge, 2006; Hinder, 2014; Rustame, 2013]. As respostas para o C 1s são típicas de contaminação e formação de carbonatos na superfície do material devido ao tempo de exposição em atmosferas contendo  $\text{CO}_2$ . Os picos do O 1s correspondem a Al-OH (pico A), óxidos metálicos (pico B) e ligações com carbono (pico C), neste último caso, proveniente de contaminantes. Vale a pena ressaltar que quando os picos das

ligações Al-OH (pico A) e os picos das ligações Al-O (pico B) apresentam intensidades similares, tais respostas são típicas do oxi/hidróxido de alumínio; todavia, quando o pico das ligação da hidroxila (pico A) apresenta maior intensidade do que os picos referentes ao óxido metálico (pico B e C), estas respostas são características de energias de ligações presentes no oxi/hidróxido de alumínio [Kloprogge, 2006; Hinder, 2014].

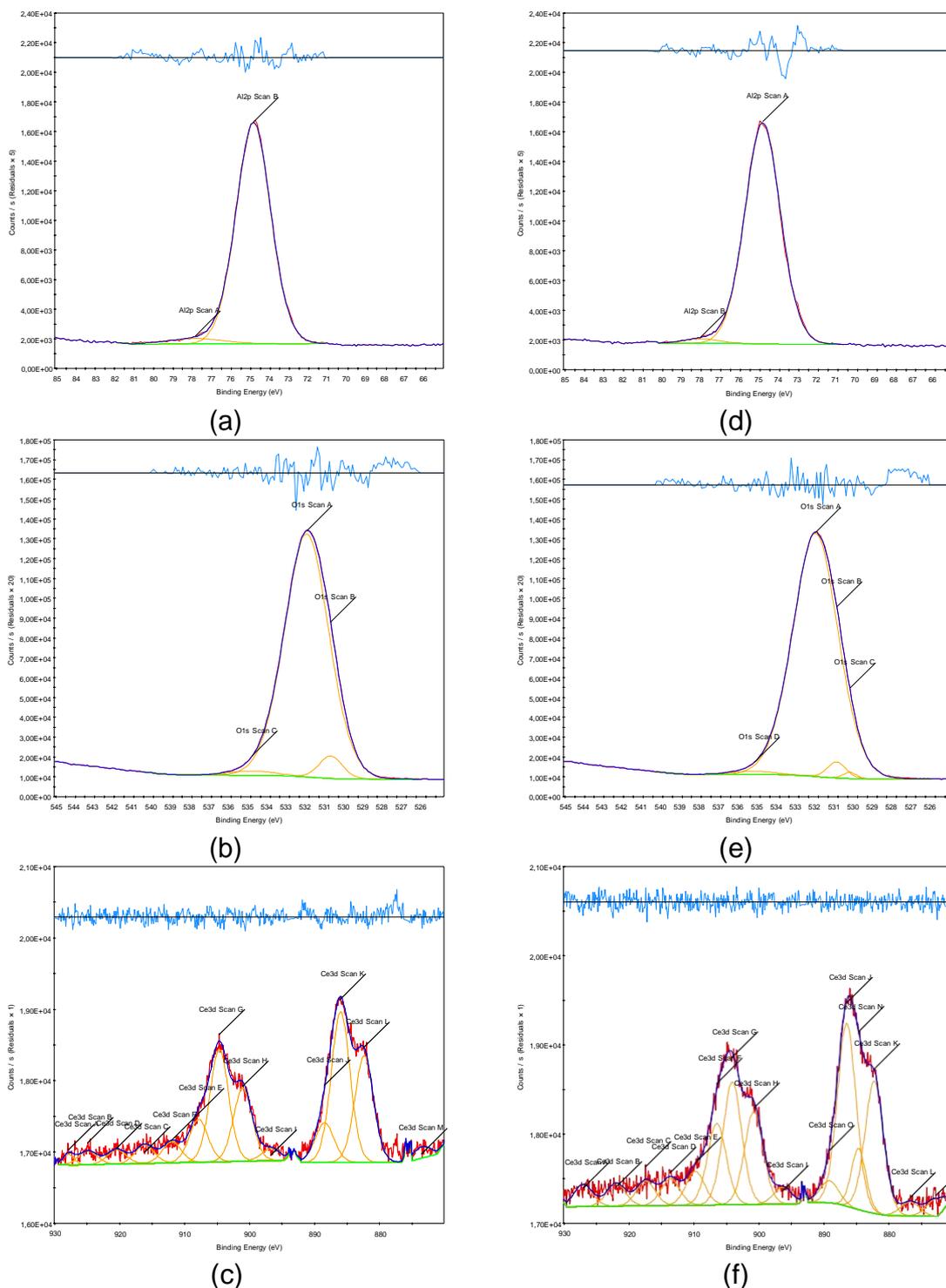
Para as repostas relacionadas ao Ce 3d, foi possível observar dois picos duplos e a ausência de um pico em torno de 916 eV. Este resultado condiz com respostas peculiares para óxidos e/ou hidróxidos de cério (III). Em ambos os picos duplos, os picos com maiores intensidades aparecem em torno de 904,20 eV (pico G) em relação ao pico centrado em 900,59 eV (pico H) e em 885,54 eV (pico K) em relação ao pico centrado em 881,93 (pico L), o que sugere a predominância do Ce (III) na resposta [Tang, 2011].



**Figura 5.4.8** – Espctros de FTIR para as superfícies pós tratamentos hidrotémicos HT 70 e HT 100.

A presença de respostas do N 1s está relacionada com o uso do nitrato de cério hexahidratado como sal para introdução de íons de cério em solução. É possível observar picos típicos de ligações de nitratos metálicos a 407,42 eV (pico A) e de ligações C-N para a 399,65 eV (pico B), neste caso proveniente

da reação de contaminantes orgânicos e/ou carbonatos com os íons de nitratos disponíveis na camada formada.



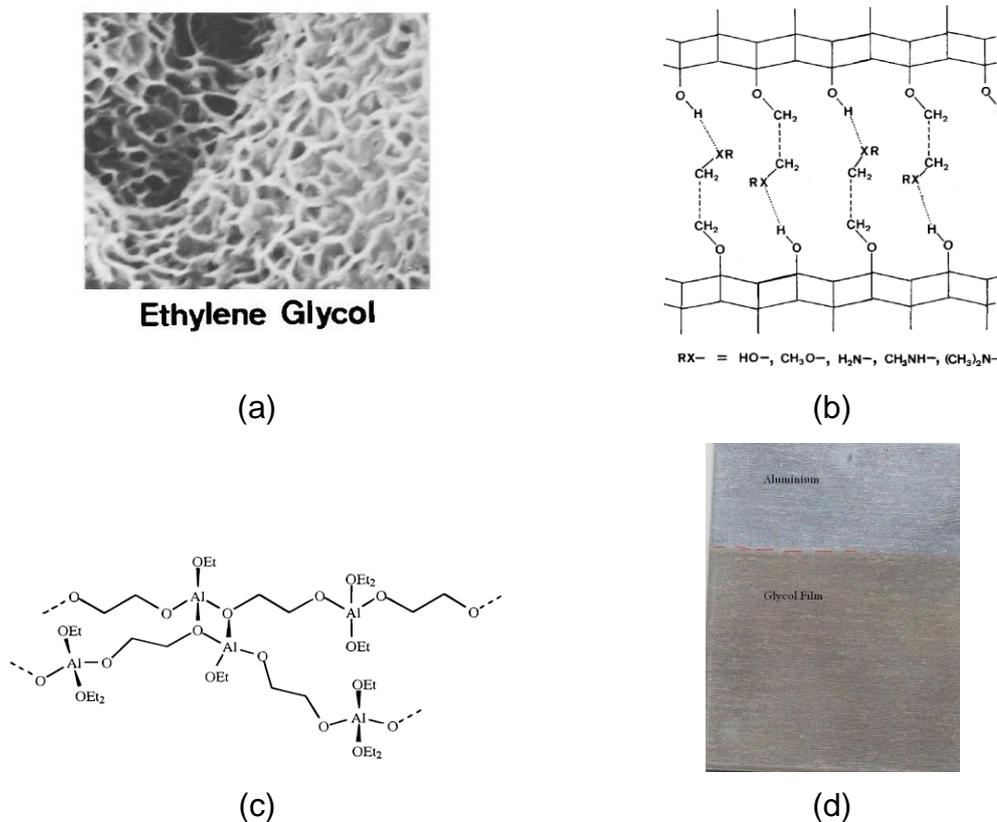
**Figura 5.4.9** – Espectros obtidos por XPS para a superfície após tratamento HTCe70: região de resposta para energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) cério, e para superfície pós tratamento HTCe100 região de resposta para energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (e) oxigênio, (f) cério.

## 5.5 – Influência da adição de moléculas de glicol no tratamento hidrotérmico

Vários trabalhos [Bibber, 1998; Hack, 1998; Inoue, 1991, 1994, 2004; McMahon, 1999; Pardo, 2006, 2007; Liu, 2010; Stoffer, 2004] sugerem que a interação entre óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio com compostos orgânicos, tais como ácidos acrílicos, moléculas de glicol e ésteres de ácidos graxos proporcionam a formação de compostos híbridos à base de boemita e moléculas orgânicas. Nas figuras 5.5.1 (a) e (b) são apresentadas a morfologia observada e a estrutura proposta por Inoue *et al* [1991, 1994, 2004] da interação do hidróxido de alumínio com moléculas de glicol, tal morfologia aparenta característica lamelar, típica de boemita e pseudo-boemita. Quanto às estruturas propostas nas figuras (b) e (c) pode-se confirmar que moléculas orgânicas interagem com a boemita formando compostos híbridos orgânico-inorgânico, onde a parte orgânica modifica a estrutura molecular da boemita.

Hack *et al* [1998] estudaram a inibição da corrosão de ligas de alumínio em meios de propileno glicol e observaram a formação de um produto de coloração bronze (marrom amarelado). Na figura 5.5.1 (d) é possível observar um filme de coloração bronze formado sobre a liga de alumínio AA1230 pelo tratamento HT Gly70, o que apóia a hipótese da formação de filme híbrido de boemita modificada com moléculas de glicol.

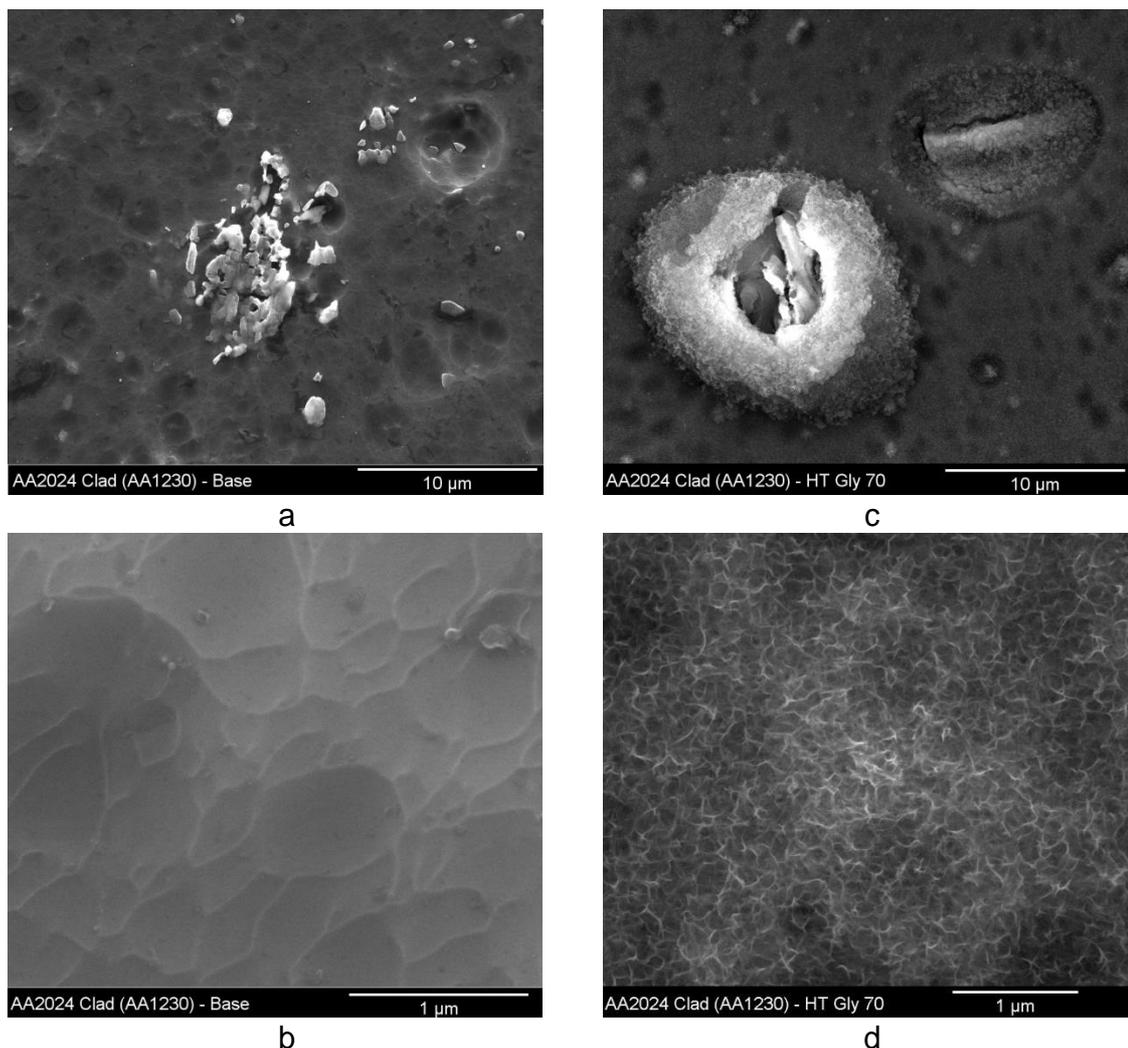
Uma comparação das superfícies sem tratamento hidrotérmico (base) e superfícies após tratamento hidrotérmico contendo moléculas de glicol à temperatura de 70 °C é apresentada entre as figuras 5.5.2 (Base a, b) e (HT Gly70 c, d). As partículas intermetálicas presentes em uma liga proporcionam a formação de micropilhas em presença de um eletrólito, por exemplo, um meio aquoso. No caso da liga AA1230, as partículas intermetálicas ricas em ferro agem como catodos e a matriz de alumínio como área anódica. Devido à reação de redução de oxigênio na região catódica há aumento localizado do pH, conseqüentemente ocorre o ataque do óxido de alumínio, portanto é favorecida a precipitação de produtos de corrosão, como oxi/hidróxidos de alumínio.



**Figura 5.5.1** – (a) Morfologia observada e (b) estrutura proposta por Inoue [1991], (c) estrutura proposta por McMahon [1996] para a interação de glicol com a boemita e (d) imagem da superfície da liga AA1230 após tratamento hidrotérmico em meio contendo moléculas de glicol (HT Gly70).

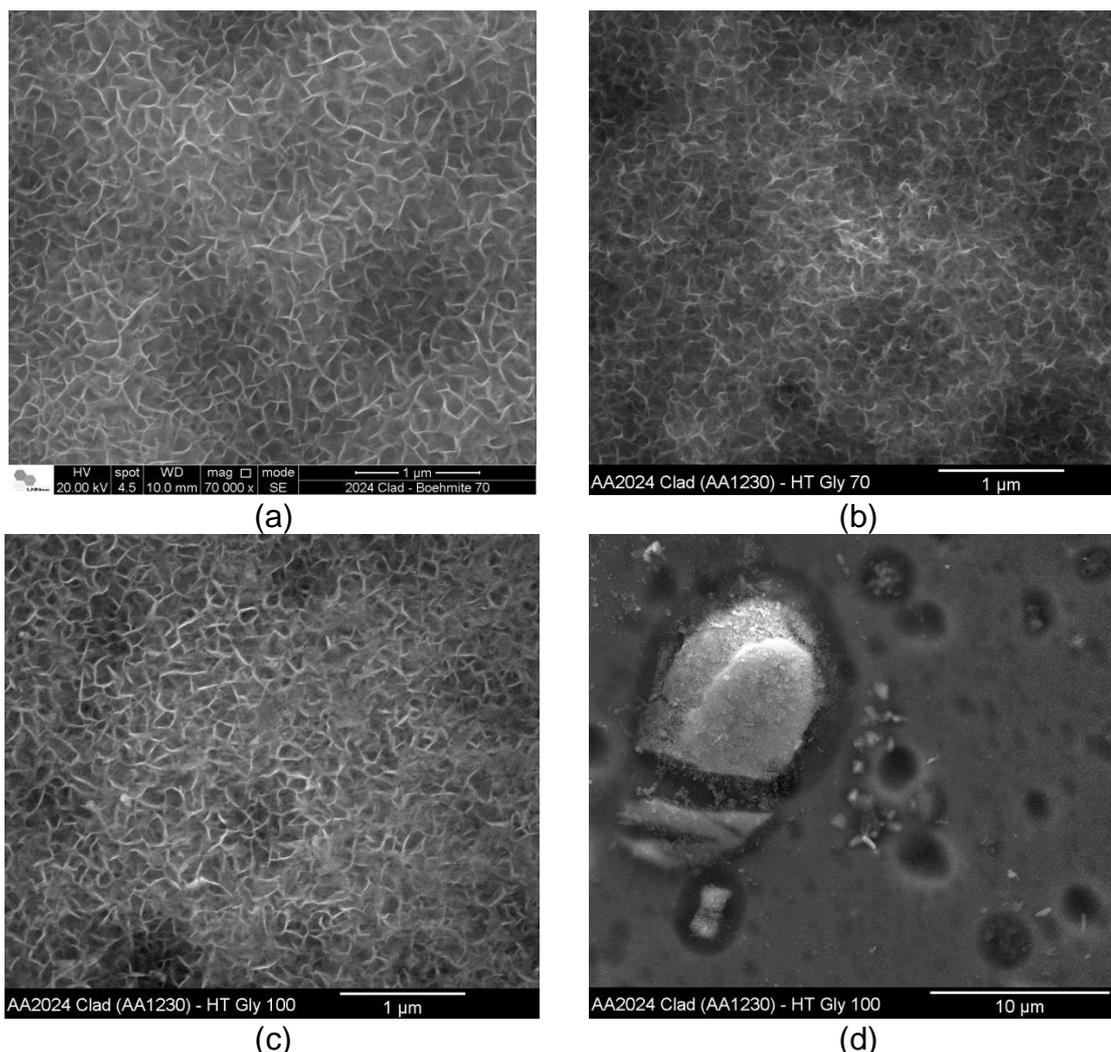
De acordo com a literatura [Inoue, 2004; McMahon, 1999], a interação de óxido e/ou hidróxido de alumínio com moléculas de glicol favorece a formação de um composto híbrido a base de oxi/hidróxido de alumínio modificado com moléculas de glicol, o que justifica a precipitação de produto baixa solubilidade (hidróxido e/ou oxi/hidróxidos de alumínio modificados com glicol) ao redor e sobre partículas intermetálicas como mostrado na figura 5.5.2 c. Sobre a superfície da matriz (figura 5.5.2 d) é possível verificar a formação de uma camada com morfologia lamelar, característica típica de oxi/hidróxido de alumínio, morfologia similar foi observada por outros pesquisadores [Inoue, 1991, 1994].

Na figura 5.5.3 são apresentadas as superfícies após os tratamentos HT 70 (a), HT Gly70 (b) and HT Gly100 (c – matriz, d – partícula intermetálica).



**Figura 5.5.2** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA 1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelo processo de limpeza identificada Base (a) e (b) e modificadas pelo tratamento hidrotérmico HT Gly70 (c), (d).

Ao comparar as superfícies do alumínio 1230 pós tratamentos hidrotérmicos a 70 °C, sem (5.5.3 a) e com (5.5.3 b) moléculas de glicol, é possível observar que a morfologia lamelar da pseudo-boemita formada somente pela imersão em solução de glicol à 70 °C apresenta uma estrutura mais compacta e com lamelas com menor grau de organização do que a estrutura observada para o oxi/hidróxido modificado com glicol. Isso é justificado pela interação orgânica do presente no oxi/hidróxido modificado.

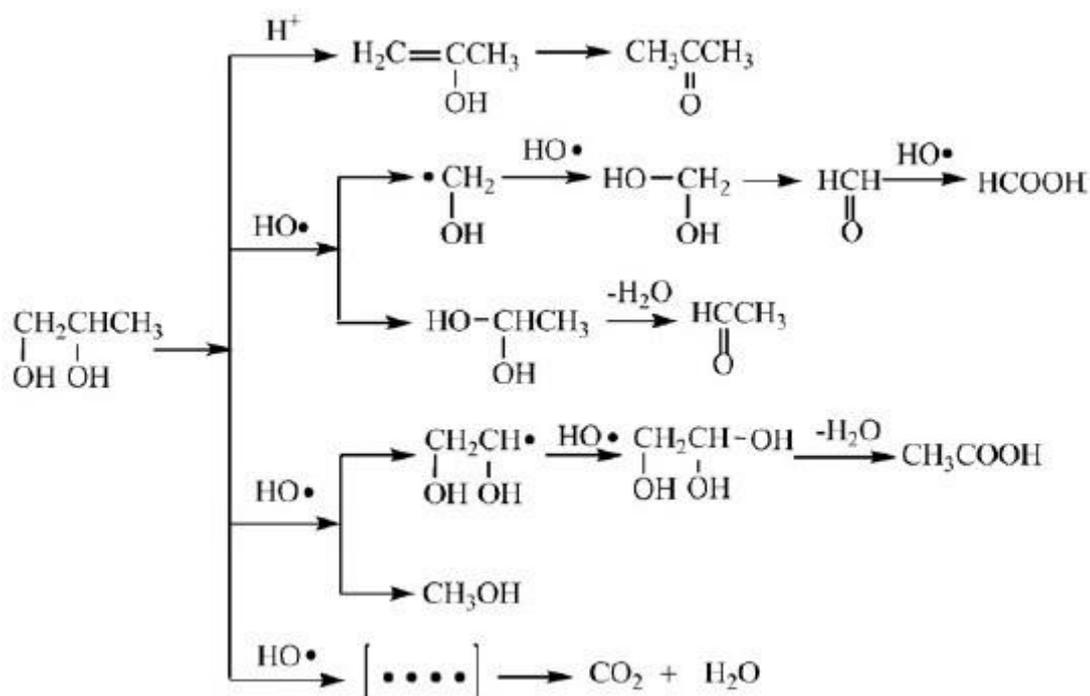


**Figura 5.5.3** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) modificada pelos tratamentos hidrotérmicos HT 70 (a), HT Gly70 (b) e HT Gly100 (c) e (d – destaque para o intermetálico).

De acordo com trabalhos encontrados na literatura [Rossiter 1985, Tsujino 1992, Han 1997, Wang 2011] moléculas de glicol sofrem degradação em temperaturas acima de 80 °C. De acordo com Wang *et al* [2011], a decomposição oxidativa do propileno glicol é complexa possibilitando a formação de diferentes subprodutos, como apresentado na figura 5.5.4.

O tratamento hidrotérmico em solução de glicol em ebulição (HT Gly100 – figura 5.5.3 c, d) proporcionou a formação de produto com morfologia lamelar sobre a superfície da liga AA1230 e somente o depósito de alguns produtos aglomerados e descontínuos ao redor de partículas intermetálicas. Tal fato é justificado pelo conhecimento de que moléculas de glicol se degradam em

temperaturas elevadas, portanto no tratamento HT Gly100 as moléculas de glicol não influenciam na formação da pseudo-boemita da mesma forma que em temperaturas mais baixas. É notório na figura 5.5.3 (c) que a morfologia lamelar é mais similar à estrutura obtida nos tratamentos hidrotérmicos somente em água (5.5.3 a) do que a estrutura observada para o tratamento hidrotérmico em solução de glicol a temperatura mais baixa (HT Gly 70 – figura 5.5.3 b).

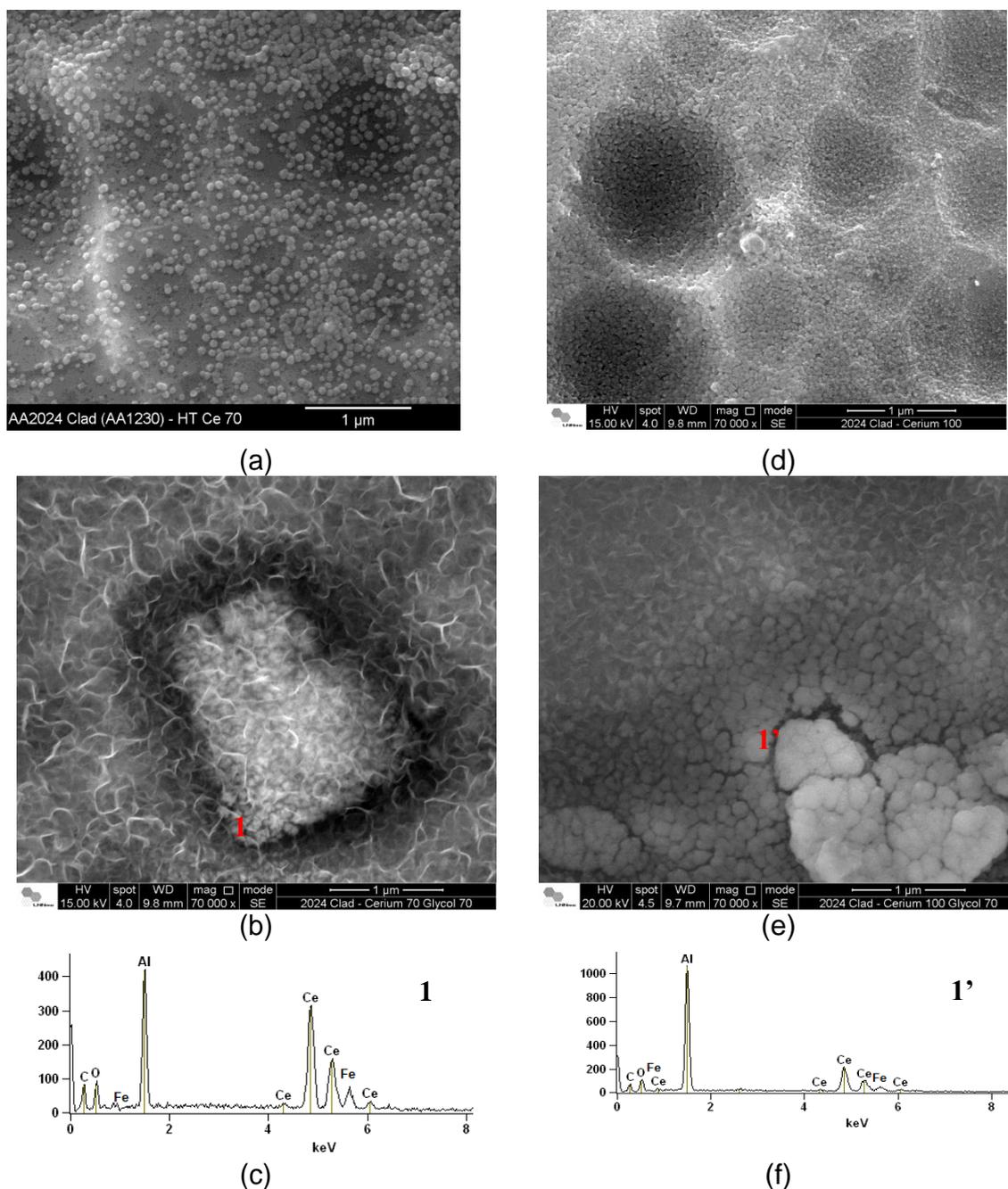


**Figura 5.5.4** – Possibilidades de reações da degradação do propileno glicol [Wang 2011].

Tendo em vista os resultados promissores obtidos para as amostras tratadas em solução contendo íons de cério, e também os das amostras tratadas em solução de glicol a 70 °C, questionou-se se a combinação de ambos tratamentos seria também promissora. Com o objetivo de investigar esta hipótese, foram preparadas amostras com tratamento realizado em duas etapas, a primeira por imersão em solução contendo íons de cério, e a segunda, por imersão em solução de glicol.

Na figura 5.5.5 são apresentadas as superfícies das amostras HT Ce70 (a), HT Ce70 Gly70 (b), HT Ce100 (c) e HT Ce100 Gly70 (d), assim como os

resultados das análises químicas por EDS nos pontos 1 (e) e 1' (f) para as amostras HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70, respectivamente.



**Figura 5.5.5** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga AA1230 (clad sobre AA2024-T3) modificadas pelos tratamentos HTCe70 (a), HTCe70 Gly70 (b), HTCe100 (d), HTCe100 Gly70 (e) e EDS para o ponto 1 na imagem b (c) e ponto 1' na imagem e (f).

Como já discutido anteriormente, o tratamento hidrotérmico HT Ce70 (figura 5.5.5 a) proporcionou a formação de uma camada contendo nódulos

compostos de um complexo de cério-alumínio. Todavia, parte da superfície da matriz da liga AA1230 permaneceu exposta. Esta superfície exposta aparentemente foi benéfica para a introdução de uma segunda etapa (tratamento hidrotérmico em solução de glicol a 70 °C), favorecendo a adsorção e o crescimento de uma camada híbrida de oxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol.

De acordo com a literatura [Inoue, 1991, 1994; McMahon, 1999] a interação de moléculas de glicol com boemita permite a formação de estruturas ligadas por pontes de hidrogênio, sendo compostas de parte inorgânica (oxi/hidróxido) e parte orgânica (moléculas de glicol), possibilitando, por polimerização, a formação de um filme selante sobre toda a superfície, como apresentado na figura 5.5.5 b. Nessa imagem é possível observar a presença de produto precipitado de estrutura esférica sobre partícula intermetálica e que a camada híbrida selante de boemita modificada com moléculas de glicol é formada sobre tal partícula intermetálica. Os resultados de análise química por EDS identificaram a presença de alumínio, oxigênio, ferro, cério e carbono. Os picos de carbono geralmente são desconsiderados, todavia o pico de carbono apresentou intensidade maior do que o normal, o que corrobora com a indicação de que a camada híbrida selante possui parte orgânica em sua composição.

O tratamento HT Ce100 Gly70 (figura 5.5.5 e) proporcionou a formação de produto sobre partículas intermetálicas e a formação de uma camada híbrida de pseudo-boemita modificada com glicol sobre a superfície da matriz. Todavia, observou-se que essa camada híbrida selante não foi formada sobre a partícula intermetálica, ou seja, a camada formada apresenta descontinuidade. Tais resultados podem ser explicados pela característica da camada formada na primeira etapa (tratamento hidrotérmico com íons de cério em ebulição), mais compacta, e, portanto, com menor exposição do AA1230, o que dificultaria a formação da camada híbrida selante de pseudo-boemita modificada com glicol. Adicionalmente, os resultados sugerem a hipótese de que grande parte do cério já foi consumida para a formação da camada interna.

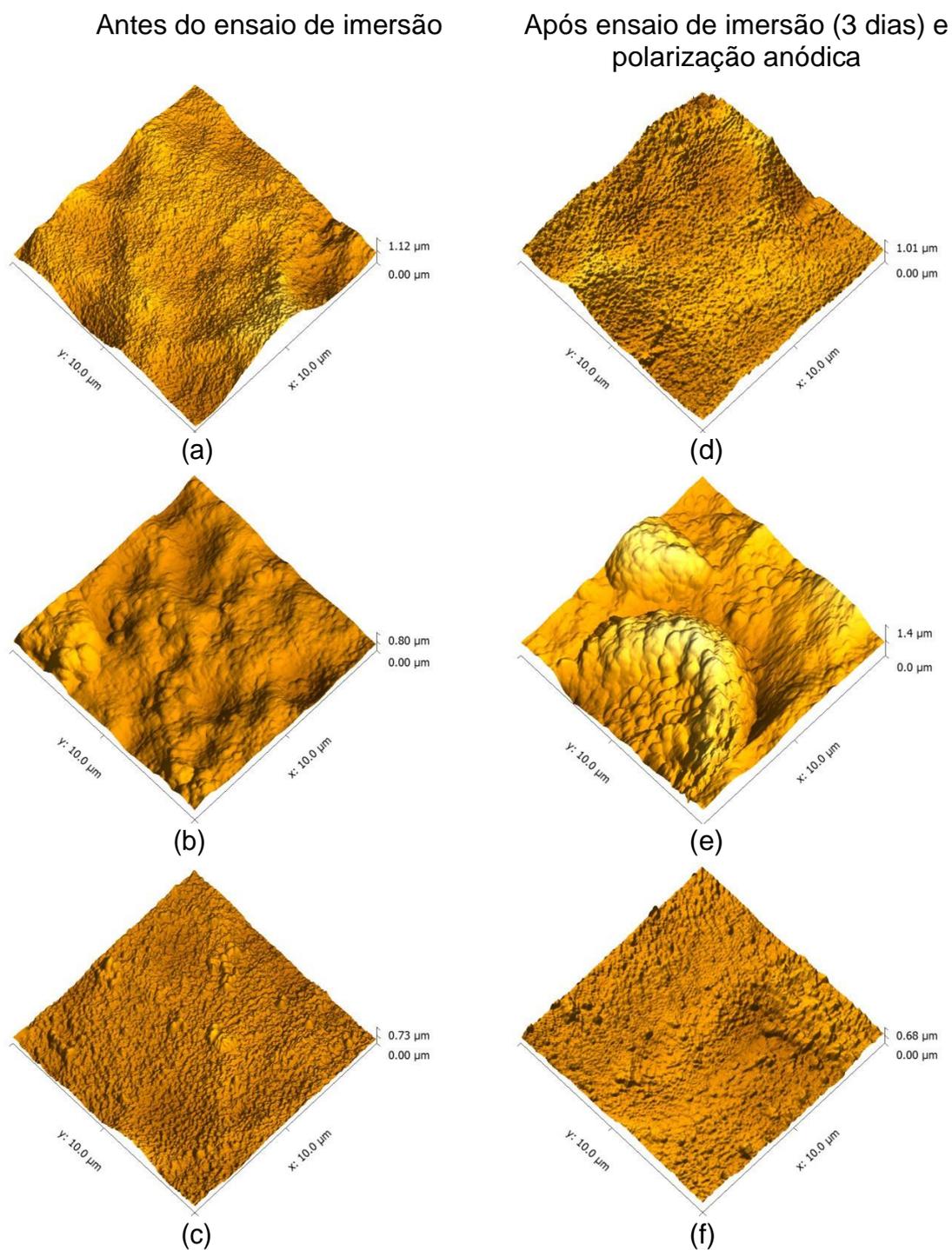
Os resultados de análise química por EDS para a amostra HT Ce100 Gly são mostrados na figura 5.5.5 (f), onde foi possível identificar a presença de

alumínio, oxigênio, ferro, cério e carbono. Vale salientar que o pico de alumínio apresentou maior intensidade do que para a superfície HTCe70 Gly70, o que é justificado pela descontinuidade da camada híbrida selante contendo glicol.

Os resultados de análise da superfície por AFM são mostrados na figura 5.5.6 para as superfícies HT Gly70 (a, d), HT Gly100 (b, e) e HT Ce70 Gly70 (c, f). É possível observar que a morfologia superficial da amostra modificada pelo tratamento hidrotérmico contendo glicol a 70 °C apresenta maior rugosidade do que superfície modificada pelo tratamento com glicol a 100 °C (HT Gly100). Conforme já explicado, o tratamento a 70 °C proporciona a formação de uma camada híbrida de pseudo-boemita modificada com glicol enquanto em temperaturas elevadas as moléculas de glicol sofrem degradação oxidativa apresentando resultados similares ao tratamento hidrotérmico em água em ebulição. Todavia, é evidente que a camada formada durante imersão em solução de glicol a 100 °C apresenta grande variação dos valores de picose vales. Tal morfologia favorece a corrosão localizada, o que é possível observar na figura 5.5.6 (e), isto é, a presença de defeitos após o processo de corrosão.

Quanto à superfície HTCe70 Gly70, a morfologia é característica da pseudo-boemita e, mesmo após o processo corrosivo, não foi possível observar variação significativa da rugosidade.

Em relação às espessuras das camadas formadas, o tratamento HT Gly70 proporcionou a formação de um filme de espessura da ordem de 150 a 250 nm, enquanto a camada formada pelo tratamento HT Gly100 apresentou espessura ligeiramente mais elevada, ficando na ordem de 200 a 300 nm. Já as amostras que passaram por tratamento em duas etapas, HT Ce70 Gly70 apresentaram camada de maior espessura, sendo esta entre 1200 e 1500 nm. Esta abrange as duas partes da camada (uma camada interna contendo as esferas de oxi/hidróxido de alumínio modificado com cério e uma camada híbrida externa – selante – de oxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol).

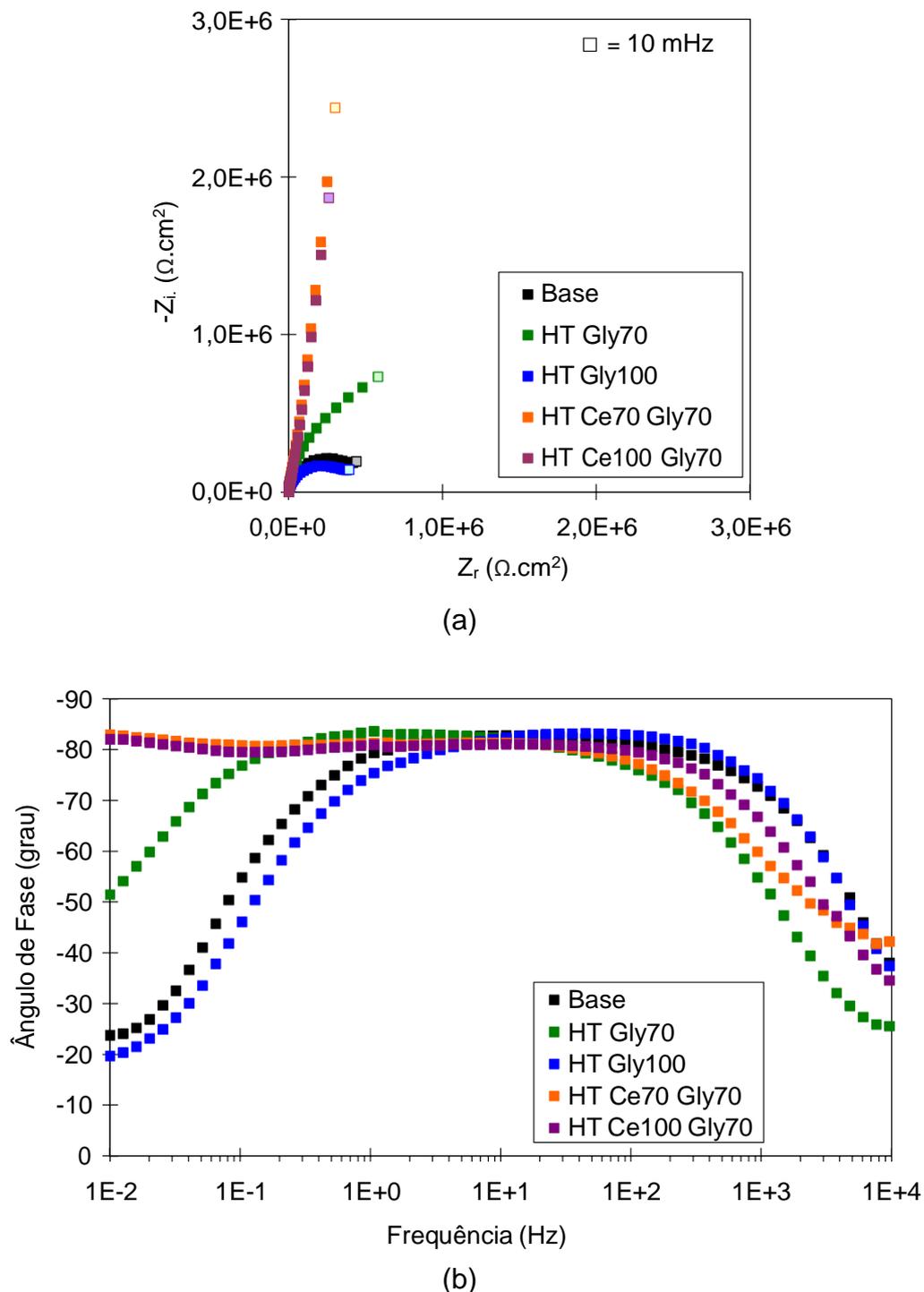


**Figura 5.5.6** – Morfologia da superfície de AA1230 (clad da liga AA2024-T3) analisada por Microscopia de Força Atômica para as condições (a) HT Gly70, (b) HT Gly100 e (c) HT Ce70 Gly70, antes do ensaio de corrosão e (d), HT Gly70, (e) HT Gly100 e (f) HT Ce70 Gly70, após 3 dias de imersão em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl seguidos por polarização anódica.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para os tratamentos denominados Base, HT Gly70, HT Gly100, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70, após 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl são mostrados na figura 5.5.7 (diagramas de Nyquist (a) e Bode (b)). É possível observar que a influência de moléculas de glicol na modificação das superfícies é dependente da temperatura de tratamento. A figura 5.5.7 indica que o tratamento em soluções de glicol proporciona melhores resultados em temperatura mais baixa ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), como já discutido anteriormente e apoiado pela literatura [Rossiter 1985, Tsujino 1992, Han 1997, Wang 2011]. Isto foi atribuído à degradação oxidativa das moléculas de glicol em temperaturas mais elevadas, conforme indicado pelo tratamento HT Gly 100 que esteve associado com mais baixos valores de impedância e menor resistência a corrosão do que o HT Gly 70. Pelo diagrama de Bode é possível supor que as amostras tratadas hidrotérmicamente em solução de glicol apresentam mais de uma constante de tempo.

Na tabela 5.5.1 são apresentados os resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT Gly70 e HT Gly100. Os ajustes foram baseados em um modelo de duas constantes de tempo (pares R/CPE em paralelo), que nas altas frequências estão relacionadas com as respostas da interface entre o filme mais externo e a solução ( $R_{\text{oxi/sol}}$ ,  $\text{CPE}_{\text{oxi/sol}}$  e  $\alpha_{\text{oxi/sol}}$ ) e, nas baixas frequências, à interface do filme mais interno com a matriz metálica ( $R_{\text{oxi/met}}$ ,  $\text{CPE}_{\text{oxi/met}}$  e  $\alpha_{\text{oxi/met}}$ ). Os valores de resistência associados a ambas constantes de tempo, tanto a altas ( $R_{\text{oxi/sol}}$ ), quanto a baixas frequências ( $R_{\text{oxi/met}}$ ) para a amostra HT Gly70 foram cerca de uma ordem de grandeza maiores quando comparados com os obtidos para a superfície pós-tratamento amostra tratada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (HT Gly100). Além disso, com o tempo de ensaio, ambos os valores de resistência,  $R_{\text{oxi/sol}}$  e  $R_{\text{oxi/met}}$  para a superfície pós tratamento a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  aumentaram, o que sugere uma hidratação da parte mais externa da camada e o crescente cobrimento dos defeitos presentes na parte mais interna da camada de óxido. Isto é favorecido pela formação de subprodutos nos poros/defeitos da camada, aumentando a compactação desta e, conseqüentemente, aumentando os valores de resistência. Os valores de

CPE referentes a parte mais interna do filme óxido ( $R_{\text{oxi/met}}$  e  $\text{CPE}_{\text{oxi/met}}$ ) para o tratamento HT Gly70 são típicos de capacitância da dupla camada elétrica.

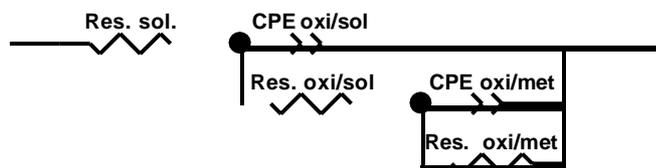


**Figura 5.5.7** - Diagramas de Nyquist (a) e ângulo de fase de Bode (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA1230) após tratamento de preparação da superfície (Base), e tratamentos hidrotérmicos HT Gly70, HT Gly100, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70 seguidos por 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Os valores de  $\alpha_{\text{oxi/met}}$  da ordem de 0,87 sugerem também mecanismos controlados por transferência de cargas [Chao, 1981, 1982; Lin, 1981; Palomino, 2008; Fedrizzi, 2001; Souza, 2010; Campestrini, 2004; Andreatta, 2007] através de um filme com heterogeneidades/defeitos. na base dos poros e tais valores não apresentaram modificações significativas com o tempo. Os valores de  $\alpha_{\text{oxi/sol}}$ , por sua vez, da ordem de 0,50 para o tratamento HT Gly100, sugerem mecanismo controlado por difusão através dor poros/defeitos da camada de óxido até a superfície após este tratamento. Além disso, os resultados também indicam diminuição da resistência dos processos associados com a interface mais interna da camada. Vale ressaltar que a resistência associada com a interface mais externa da camada também apresenta tendência a diminuição com o tempo de exposição ao meio corrosivo. Nota-se também que os valores de resistência são da ordem de 5 vezes superiores para a camada formada no tratamento à temperatura de 70 °C, e enquanto estes aumentam com o tempo de exposição ao meio, diminuem para o tratamento HT Gly100 indicando que esta camada é atacada pelo meio corrosivo, enquanto a resultante do tratamento HT Gly 70 é reforçada em contato com o meio de ensaio.

**Tabela 5.5.1 – Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras com tratamentos HT Gly70 e HT Gly100.**

Tratamento	$R_{\text{sol}}$ ( $\Omega$ )	$R_{\text{oxi/sol}}$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{oxi/sol}}$ ( $\mu\text{F}.\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{\text{oxi/sol}}$	$R_{\text{oxi/met}}$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{oxi/met}}$ ( $\mu\text{F}.\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{\text{oxi/met}}$
HT Gly70 1 dia	22,45	1290	8,71	0,93	1695	18,5	0,87
HT Gly70 2 dias	21,71	1810	8,66	0,94	1749	18,8	0,87
HT Gly70 3 dias	21,84	2450	8,66	0,94	1793	20,0	0,86
HT Gly100 1 dia	12,33	275	4,28	0,93	380	13,1	0,50
HT Gly100 2 dias	12,40	215	5,67	0,98	343	14,2	0,51
HT Gly100 3 dias	11,74	181	4,98	0,98	234	14,4	0,51

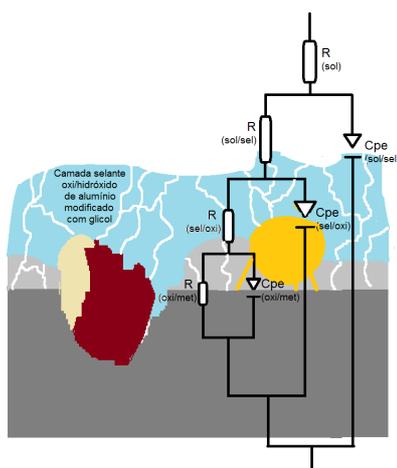


A superfície das amostras que passaram por 2 etapas de tratamento hidrotérmico, primeiro em solução de cério e, em seguida, em solução de glicol, apresentaram os maiores valores de impedância, ou seja, melhor resistência à

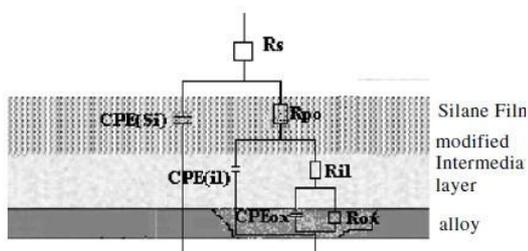
corrosão (figura 5.5.7 e tabela 5.5.2). Como mostrado pelas imagens de MEV, a adição de uma segunda etapa de tratamento hidrotérmico contendo glicol proporcionou a formação de uma camada híbrida e selante sobre toda superfície da amostra HT Ce70 Gly70. A indicação de uma camada híbrida foi feita inclusive sobre as partículas intermetálicas ricas em ferro, as quais na etapa anterior de tratamento (em solução com íons de cério) foram recobertas por produto precipitado rico em cério. Os resultados anteriormente discutidos indicaram que o tratamento hidrotérmico em solução de cério favorece a formação de uma camada contendo nódulos de composição complexa envolvendo íons de cério e oxi/hidróxidos de alumínio. Por sua vez, o tratamento hidrotérmico em solução de glicol resulta na formação de uma camada híbrida de pseudo-boemita modificada com glicol.

No presente trabalho, o uso de duas etapas de tratamento hidrotérmico sequenciais (uma contendo íons de cério seguido outra contendo moléculas de glicol) permitiu a formação de uma camada mais interna, sendo esta, uma camada complexa de cério-alumínio com estrutura de nódulos e uma camada mais externa de pseudo-boemita modificada com glicol. Devido ao fato de que ambas as camadas têm por base a pseudo-boemita, é possível uma interação entre si, permitindo que a camada externa (pseudo-boemita modificada com glicol) ocupe os espaços vazios deixados pela camada interna de pseudo-boemita dopada com íons de cério.

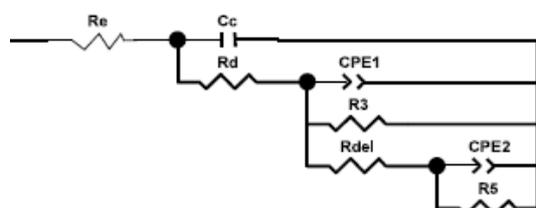
O modelo proposto de camada dupla nesse trabalho é apresentado na figura, 5.5.8 (a) e vários trabalhos [Palomino, 2008; Fedrizzi, 2001; Campestrino, 2004; Andreatta, 2007] que estudaram camadas duplas e camadas porosas sobre ligas de alumínio sugerem que tais filmes respondem em 3 faixas de frequências (altas, médias e baixas) e utilizaram modelos de circuito equivalente com três pares R/C em cascata (figura 5.5.8 – b, c, d, e), corroborando com os resultados obtidos nesse trabalho.



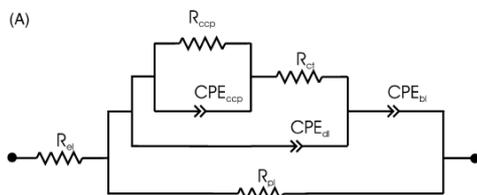
(a) – proposto nesse trabalho



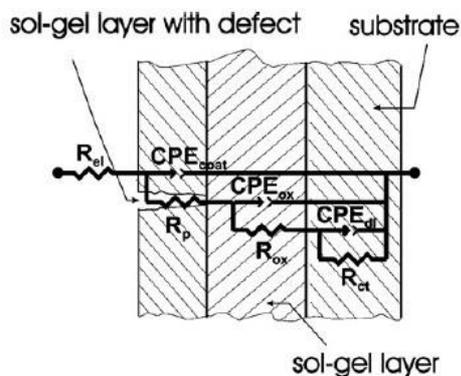
(b) Palomino 2008



(c) Fedrizzi 2001



(d) Campestrini 2004



(e) Andreatta 2007

**Figura 5.5.8** – Modelos propostos: (a) nesse trabalho para HTCe70Gly70 (tabela 5.5.2) e (b,c,d, e) na literatura para tratamentos com filmes duplos e filmes sol-gel com defeitos superficiais.

Com base na hipótese de formação de uma camada dupla pelo tratamento em duas etapas e apoiados na literatura [Palomino, 2008; Fedrizzi, 2001; Campestrino, 2004; Andreatta, 2007], os resultados de impedância foram ajustados utilizando um modelo contendo três constantes de tempo (pares R/CPE) em “cascata” e os resultados são apresentados na tabela 5.5.2.

As respostas na região de altas frequências estão associadas à interface do filme selante com a solução, os valores de resistências obtidos foram valores da ordem de dezenas de  $\Omega.cm^2$ , o que está associado com a resistência da solução dentro dos poros da camada híbrida selante. Outros autores [Palomino 2008, Gulicovski 2016] também encontraram valores nessa ordem de grandeza (entre dezenas e centenas de  $\Omega.cm^2$ ) para as resistências na região de altas frequências. Gulicovski et al [2016] propõem a formação de um filme gelatinoso à base de cério e hidróxido de alumínio sobre a liga, pelo motivo desse filme apresentar característica gelatinosa, ou seja, trata-se de um produto não seco ou não curado completamente, é possível que ocorra reversibilidade das reações de formação desse produto à base de cério e hidróxido de alumínio. A argumentação dos autores é baseada no capítulo sobre *Gel Point* do livro *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* de autoria do Professor Dr. Hennig Winter [2003], tal mecanismo de reversibilidade proposto na literatura justifica os valores encontrados para a resistência da constante de tempo na região de altas frequências.

As respostas eletroquímicas nas regiões de medias frequências para as amostras HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70, estão relacionadas com a interface entre as duas camadas de pseudo-boemita a mais selante e mais externa modificada com glicol e a camada mais interna complexa de cério-alumínio com estrutura de nódulos, apresentando valores de resistência ( $R_{oxi/sel}$ ) da ordem de unidades de  $M\Omega.cm^2$ , com destaque de aumentos dos valores de resistência para a amostra HT Ce70 Gly70 com o passar do tempo de imersão e para amostra HT Ce100 Gly70 uma estabilidade dos valores. Os valores encontrados de resistência ( $R_{oxi/met}$ ) e capacitância ( $C_{pe_{oxi/met}}$ ) para a constante de tempo em baixas frequências foram da ordem de centenas de  $M\Omega.cm^2$  e centenas de  $nF.s^{(\alpha-1)}$ , respectivamente.

De acordo com a literatura [Whelan, 2013; Anappara, 2003; Andreatta, 2007; Zand, 2009; Zivkovi, 2015 e Sharifi Golru, 2015] os valores dessa ordem de grandeza para resistência e capacitância em baixas frequências estão relacionados com a interface entre o óxido mais interno e a superfície do substrato em revestimentos de multicamadas em revestimentos híbridos de sol-gel e revestimentos orgânicos. Zand et al [2015] sugerem quanto mais

elevados forem os valores de resistência maior será a característica capacitiva desses filmes, no caso deste trabalho é possível observar na figura 5.5.7 (a) comportamento capacitivo para as amostras que foram modificadas por tratamento hidrotérmico contendo íons de cério, seguido de tratamento hidrotérmico contendo moléculas de glicol e na tabela 5.5.2 confirmam elevados valores de resistência e valores de alfa muito próximos de 1 o que sugere um comportamento de praticamente um capacitor ideal.

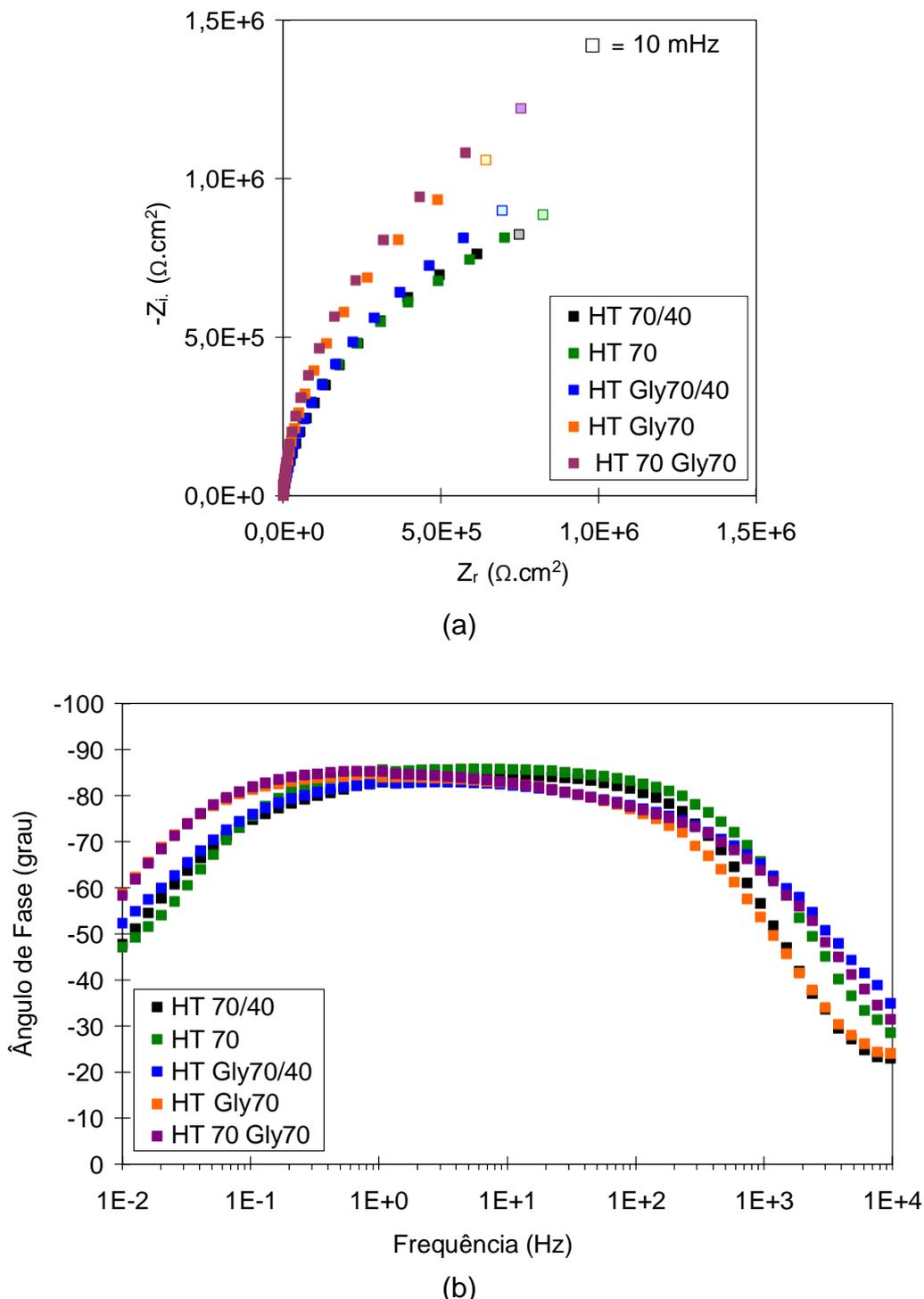
Os tratamentos HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70 apresentaram os melhores resultados de resistência a corrosão, o que é justificado pela formação de um revestimento de camada dupla, a primeira, uma camada formada de pseudo-boemita modificada/dopada com íons de cério e a segunda, uma camada híbrida selante a base de pseudo-boemita modificada com glicol. Todavia, devido aos revestimentos referidos serem formados por tratamentos em 2 etapas de 20 minutos cada, surgiu o questionamento se a excelente performance está associada com o tempo de imersão ou com a iteração entre duas camadas modificadas com cério e glicol. Diante dessa questão, se foram necessárias as comparações desses tratamentos com os tratamentos hidrotérmicos consistentes em uma única etapa com maior tempo de imersão (40 minutos).

Nas figuras 5.5.9 e 5.5.10 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode os tratamentos hidrotérmicos somente em água e em diferentes soluções (solução contendo cério e solução contendo moléculas de glicol) a 20 minutos e 40 minutos de imersão. Na tabela 5.5.3 são apresentados os resultados de ajuste de circuito equivalente para os tratamentos hidrotérmicos com imersão por 40 minutos.

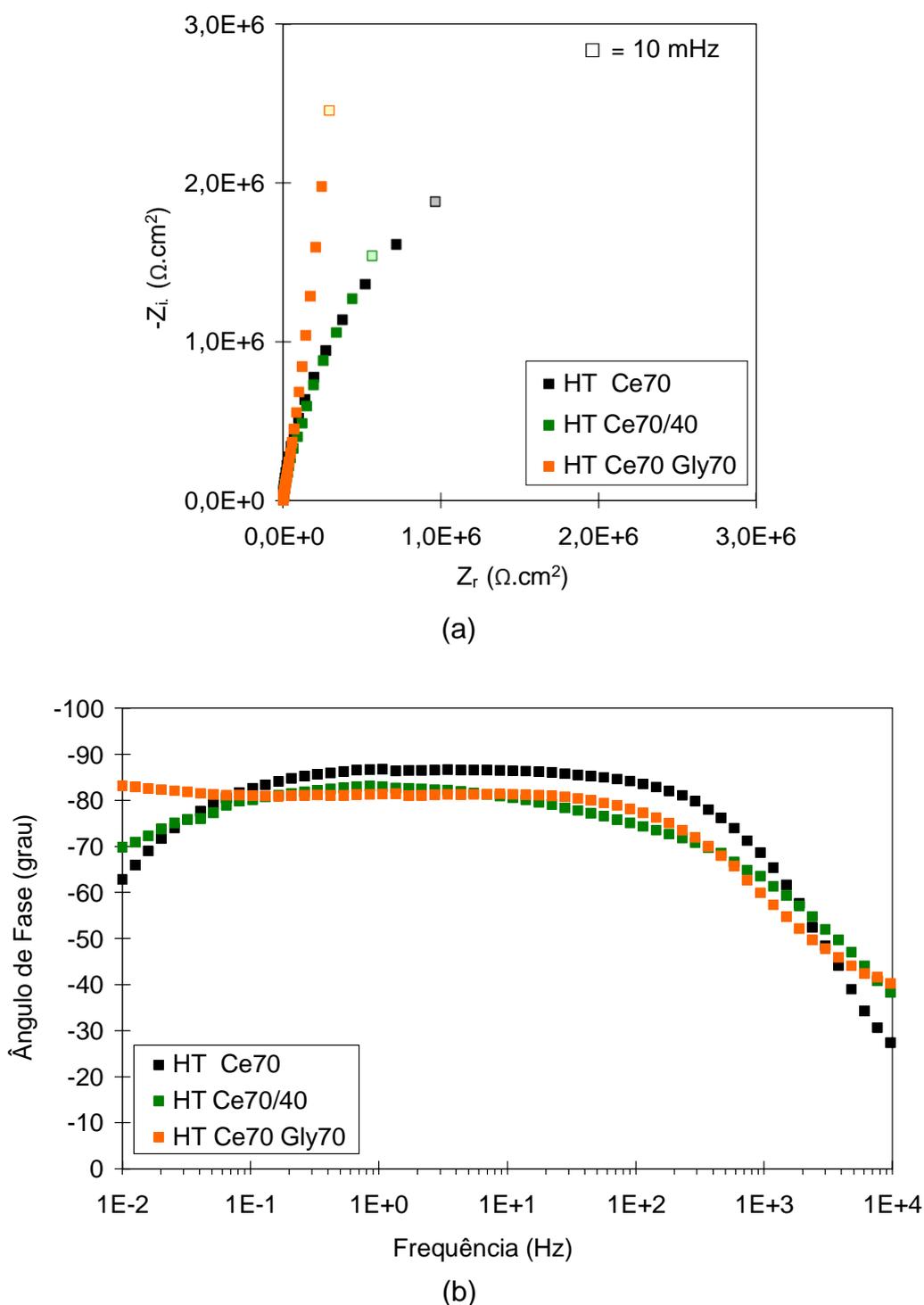
**Tabela 5.5.2 – Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT Ce70 Gly70 e HT Ce70 Gly70**

<b>I ratamento</b>	<b><math>R_{sol}</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math>R_{sel/sol}</math> (<math>k\Omega.cm^2</math>)</b>	<b><math>CPE_{sel/sol}</math> (<math>\mu F.s^{(\alpha-1)}</math>)</b>	<b><math>\alpha_{sel/sol}</math></b>	<b><math>R_{oxi/sel}</math> (<math>k\Omega.cm^2</math>)</b>	<b><math>CPE_{oxi/sel}</math> (<math>\mu F.s^{(\alpha-1)}</math>)</b>	<b><math>\alpha_{oxi/se}</math></b>	<b><math>R_{oxi/met}</math> (<math>M\Omega.cm^2</math>)</b>	<b><math>CPE_{oxi/met}</math> (<math>nF.s^{(\alpha-1)}</math>)</b>	<b><math>\alpha_{oxi/met}</math></b>
HT Ce70 Gly70 1 dia	15,02	71,81	1,55	0,93	1331	3,04	0,90	460	438	0,97
HT Ce70 Gly70 2 dias	14,64	74,43	1,50	0,92	2969	3,06	0,91	458	455	0,98
HT Ce70 Gly70 3 dias	15,39	69,83	1,54	0,93	2014	3,09	0,91	462	471	0,98
HT Ce100 Gly70 1 dia	8,95	18,64	1,20	0,93	2437	4,71	0,90	276	657	0,98
HT Ce100 Gly70 2 dias	10,02	33,82	1,18	0,93	2648	4,16	0,90	286	612	0,96
HT Ce100 Gly70 3 dias	10,51	36,54	1,36	0,91	2095	3,99	0,91	288	605	0,97

Quando são comparados os resultados para o tratamento hidrotérmico por imersão em água à 70 °C por 20 e 40 minutos (figura 5.5.9), observa-se que os valores de impedância são praticamente os mesmos.



**Figura 5.5.9** - Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com o tratamento HT 70/40, HT 70, HT Gly70/40, HT Gly70 e HT 70 Gly70 após 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.



**Figura 5.5.10** - Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com o tratamento HT 70/40, HT Gly70/40, HT Ce70/40, HT Ce70 Gly70 e HT 70 Gly70 após 3 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Não é possível observar diferenças no comportamento eletroquímico para as amostras imersas em solução de moléculas de glicol á  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 e

40 minutos. E até mesmo ao combinar ambos os tratamentos de forma seqüencial (HT70Gly70) os resultados apresentam leve melhora na resistência a corrosão do uso combinado, todavia os valores das constantes de tempo (tabela 5.5.3) indicam que o filme sofre degradação com o passar dos dias, em outras palavras, mesmo o uso combinado por imersão em água seguido por imersão em solução de moléculas de glicol apresentam bons resultados eletroquímicos, porem não de forma tão significativa quanto a combinação do uso de íons de cério e moléculas de glicol.

O aumento do tempo de imersão em solução contendo íons de cério à 70 °C, não apresentou ganhos de resistência à corrosão (figura 5.5.10).

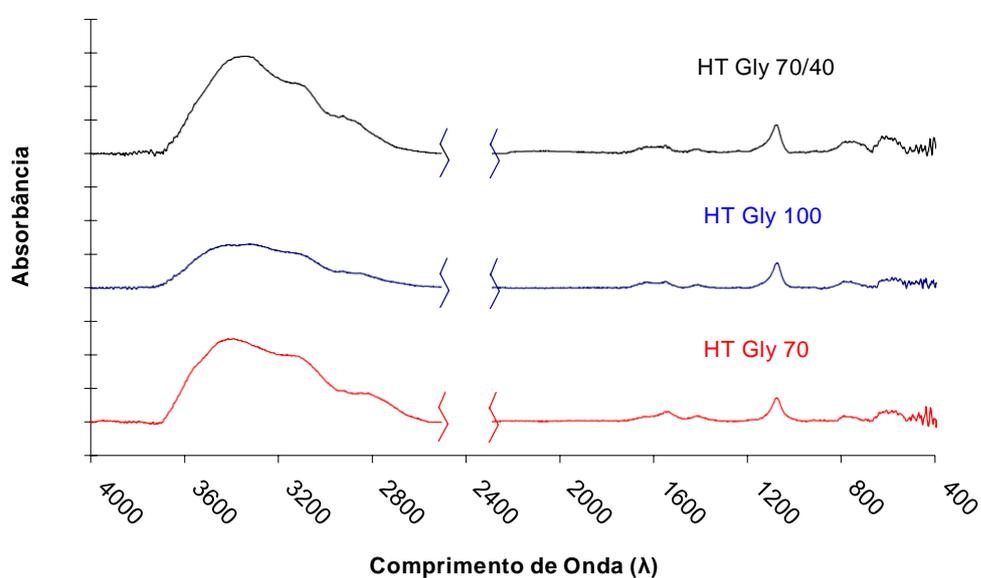
Na tabela 5.5.3 é possível observar que com o passar do tempo de imersão a resistência à corrosão é aumentada, o que é justificável devido mecanismo de corrosão dos revestimentos de cério, tais melhoras são observadas independente do tempo de imersão.

**Tabela 5.5.3 – Resultados dos ajustes de circuito equivalente para as amostras HT 70/40, HT Ce70/40 e HT Gly70/40**

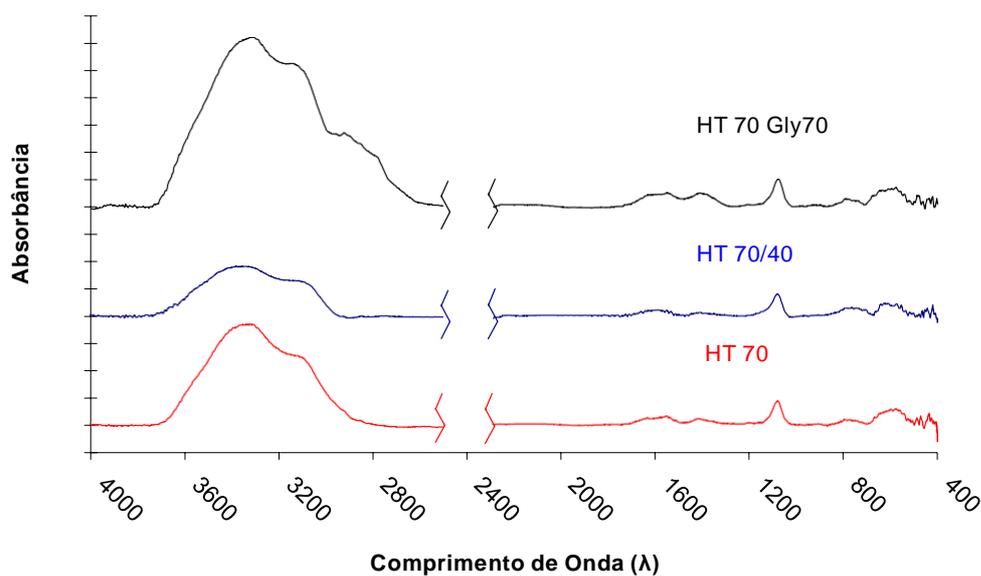
Tratamento	$R_{sol}$ ( $\Omega$ )	$R_{oxi/sol}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{oxi/sol}$ ( $\mu F.s^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{oxi/sol}$	$R_{oxi/met}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{oxi/met}$ ( $\mu F.s^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_{oxi/met}$
HT 70/40 1 dia	14,29	1266	6,51	0,93	402	54,9	0,83
HT 70/40 2 dias	22,78	1223	6,83	0,92	1139	17,6	0,85
HT 70/40 3 dias	23,52	1656	6,97	0,90	1242	19,4	0,82
HT Gly70/40 1 dia	11,52	1307	6,91	0,91	2041	15,5	0,95
HT Gly70/40 2 dias	11,85	1576	7,04	0,92	1847	15,3	0,95
HT Gly70/40 3 dias	11,43	1590	7,11	0,92	1721	15,5	0,93
HT 70 Gly70 1 dia	14,82	5932	7,19	0,95	7109	5,04	0,92
HT 70 Gly70 2 dias	14,57	3670	7,25	0,96	5743	7,88	0,82
HT 70 Gly70 3 dias	13,17	2508	7,43	0,96	3509	9,89	0,75
HT Ce70/40 1 dia	14,67	995	6,83	0,89	1587	28,2	0,98
HT Ce70/40 2 dias	10,15	1766	6,88	0,88	6710	17,3	0,98
HT Ce70/40 3 dias	11,15	4424	6,69	0,92	4575	4,18	0,98

Na figura 5.5.11 são mostrados os espectros de FTIR para as amostras HT Gly70, HT Gly100, HT Gly70/40 na figura (a) e HT 70, HT 70/40, HT 70 Gly70 na figura (b). Todas as amostras apresentaram bandas entre 3000 e 3600  $cm^{-1}$ , para as amostras que sofreram tratamento hidrotérmico em solução contendo moléculas de glicol (a) é possível observar que as amostras tratadas a 70 °C apresentaram maiores intensidades para os picos nessa faixa de comprimento de onda quando comparadas a amostra tratada em solução em ebulição, o que corrobora com os demais resultados indicando que em

temperaturas elevadas as moléculas de glicol sofrem degradação e não formam um filme contínuo e com as mesmas características de quando o filme é formado a 70 °C.



(a)



(b)

**Figura 5.5.11** – Espectros de FTIR para amostras com os tratamentos hidrotêmicos Gly70, HT Gly70/40, HT Gly100 (a) e HT 70, HT 70/40, HT 70 Gly70 (b)

Para as amostras tratadas com imersão em água deionizada (b) a temperatura de 70 °C também apresentam respostas na faixa de comprimento de onda entre 3000 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , as amostras tratadas por maior tempo de

imersão (HT 70/40) possuem intensidade ligeiramente menor nessa região, sugerindo uma camada de menor espessura e/ou com menor grau de hidratação. De acordo com a literatura [Runida-Bleta, 2011; Vazquez, 1997, Plrhady-Tavandasht, 2010; Bouchama, 2013; Mishra, 2000; Music, 1997; Liu, 2011; Lin, 1983; Hassanzadeh-Tarpizi, 2011; Albadarina, 2014; Li, 2008; Kasapabutr, 2004; Suresh, 2014; Khadsea, 2014; Caiut, 2008] respostas nesta região (3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) estão relacionadas com o modo vibracional de alongamento das ligações –OH provenientes da boemita, da água adsorvida em óxidos metálicos e de grupo hidroxila presentes em compostos orgânicos.

Uma “banda ombro” entre os comprimentos de onda de 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada para as amostras tratadas em solução de glicol. Vários autores [Vazquez, 1997, Plrhady-Tavandasht, 2010; Bouchama, 2013; Liu, 2011; Kasapabutr, 2004; Caiut, 2008] afirmam que as vibrações das ligações C-H respondem nessa região, tal informação confirma a presença de compostos orgânicos interagindo na superfície da boemita, sugerindo um composto híbrido (orgânico-inorgânico).

Nos filmes formados pelo tratamento com moléculas de glicol e nos tratados apenas por imersão em água deionizada aparecem repostas das vibrações no modo de flexão das ligações –OH, as quais de acordo com a literatura apresentam valores de comprimento de onda em torno de 1630  $\text{cm}^{-1}$  [Runida-Bleta, 2011; Vazquez, 1997, Plrhady-Tavandasht, 2010; Bouchama, 2013; Mishra, 2000; Music, 1997; Liu, 2011; Lin, 1983; Hassanzadeh-Tarpizi, 2011; Albadarina, 2014; Li, 2008; Kasapabutr, 2004; Suresh, 2014].

De acordo com a literatura, respostas entre comprimentos de onda 1072 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com as vibrações da ligação de alongamento Al-O [Vazquez, 1997] e com as vibrações da ligação Al-OH [Music, 1997; Liu, 2011; Lin, 1983; Hassanzadeh-Tarpizi, 2011]. No presente trabalho todas as amostras, sejam elas tratadas hidrotermicamente somente em água ou em solução de glicol, apresentaram intensos picos em torno do comprimento de onda de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , portanto é possível concluir que os filmes formados apresentam em sua composição oxihidróxidos de alumínio.

Na figura 5.5.12 são apresentados os resultados da análise de XPS para as amostras HT 70 Gly70 (a, b, c) e HT Gly70 (d, e, f) e respectivamente nas

tabelas 5.5.4 e 5.5.5 são apresentados os resultados dos ajustes dos espectros obtidos por XPS.

A amostra HT 70 Gly70 apresentou respostas para as energias de ligação para os átomos de alumínio (figura 5.5.12-a) são características de respostas para ligação da boemita (73,69 eV pico A). Para os picos do C 1s (figura 5.5.12-c) é possível observar um pico em 284,4 eV, este relacionado com a presença de contaminação na superfície da amostra. Os picos ~286, ~287 e ~289 eV estão relacionados com as energias de ligação dos átomos de carbono e átomos e oxigênio (C-O e C=O), tais respostas podem ser provenientes de contaminantes na superfície das amostras, todavia para esta específica amostra, a qual recebeu tratamento hidrotérmico em água seguido de tratamento hidrotérmico em solução contendo moléculas de glicol, observou-se uma maior intensidade (área sob a curva) desses picos em relação as amostras que não tiveram tratamento envolvendo moléculas de glicol, este resultado mostra uma maior presença de grupos orgânicos na superfície desta amostra. Em relação as energias de ligação dos átomos de oxigênio (O 1s - figura 5.5.12-b) é possível observar que a maior parte dos átomos de oxigênio estão ligados na formula da boemita (531,44 eV). Energias de ligações de óxidos metálicos (529,93 eV) também aparecem, todavia em menor quantidade.

**Tabela 5.5.4** - Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HT 70 Gly70

Nome	Pico BE	Pico BE Corrigido	Area (P) CPS.eV	% Atômica
Al2p Pico A	74,44	73,69	32615,81	16,19
Al2p Pico B	76,71	75,96	574,13	0,29
Al2p Pico C	74,03	73,28	1947,46	0,97
Al2p Pico D	72,56	71,81	830,03	0,41
C1s Pico A	286,88	286,13	25456,82	8,03
C1s Pico B	285,15	(-0,75)	36318,63	11,44
C1s Pico C	288,16	287,41	22640,11	7,14
O1s Pico A	532,19	531,44	358935,59	46,77
O1s Pico B	530,68	529,93	32194,58	4,19
O1s Pico C	534,19	533,44	35143,74	4,59

O pico relacionado com ligações C=O apareceu com maior intensidade em relação as amostras que receberam tratamento com moléculas de glicol, tais respostas estão em parte relacionadas com carbonetos metálicos e em

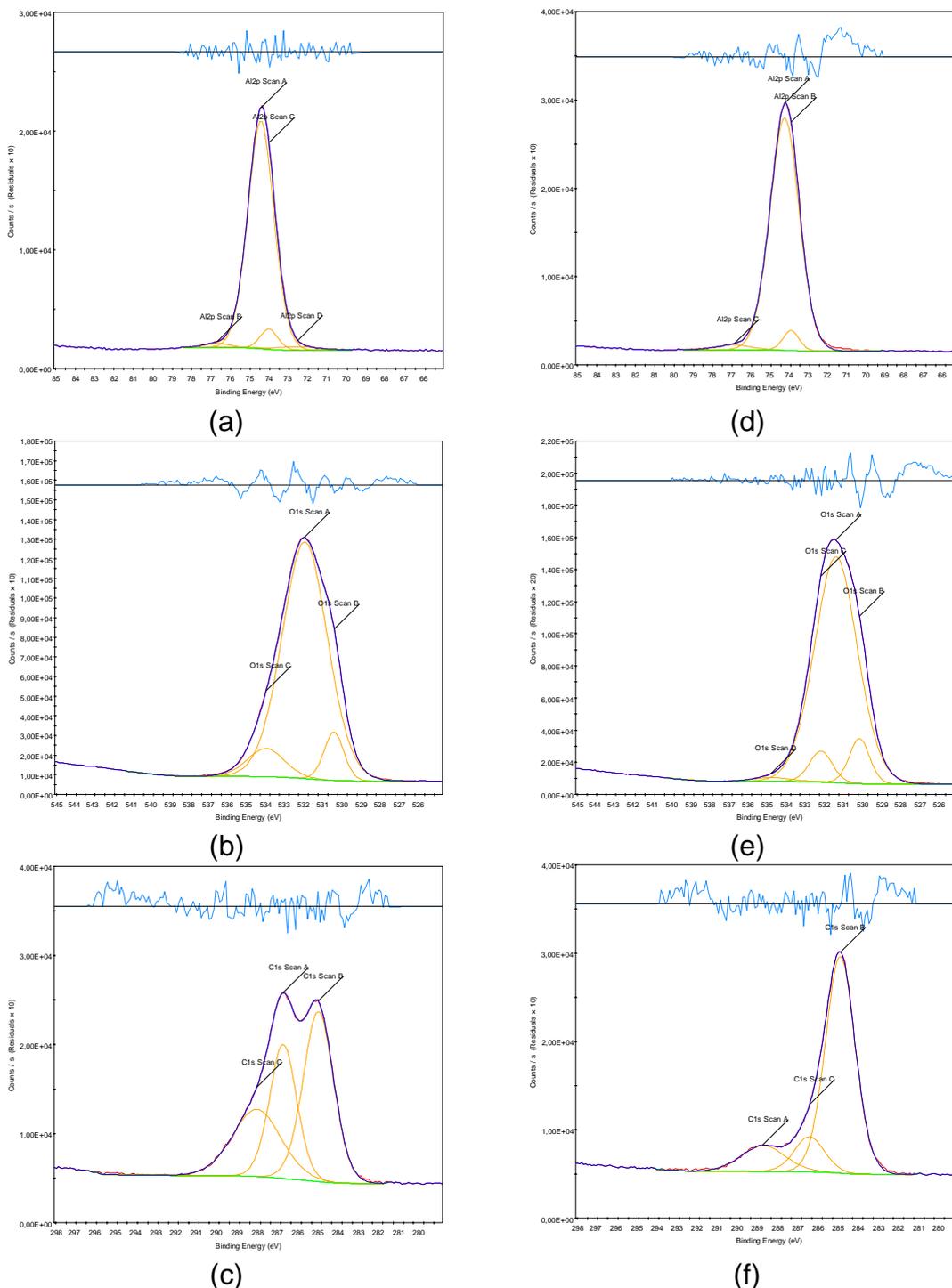
parte com grupos orgânicos, o que confirma que o tratamento hidrotérmico com moléculas de glicol proporcionou a formação de um produto híbrido à base de óxido hidratado (boemita) e compostos orgânicos na superfície das amostras.

Inoue et al, observou a formação de um produto híbrido  $(\text{AlO}(\text{OCH}_2(\text{R})\text{OH})_{0,31}(\text{OH})_{0,69})$  quando proporcionou a reação de boemita com compostos com grupos funcionais álcool sob aquecimento (R representa as diferentes cadeias carbônicas para os compostos de álcool e glicol). Neste presente trabalho foi utilizado o propileno glicol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) portanto com base nas pesquisas de Inoue et al, o produto formado seria um óxido hidratado híbrido com fórmula aproximadamente da seguinte composição,  $\text{AlO}(\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})_{0,31}(\text{OH})_{0,69}$ , juntamente com óxido de alumínio, boemita e carbonatos. As relações Al:O e Al:C, estão próximas das razões teóricas, 1/1,31 e 1/0,93 respectivamente para o composto híbrido e também para a boemita (1/2,0) e para o óxido de alumínio (1/1,5).

Para a amostra identificada como HT Gly70, a qual foi submetida a um tratamento hidrotérmico em solução de moléculas de glicol a temperatura de 70°C, foi possível observar as respostas típicas da boemita para o Al 2p (figura 5.5.12-d / 73,60 eV) [Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010].

**Tabela 5.5.5 - Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HT Gly70**

Nome	Pico BE	Pico BE Corrigido	Area (P) CPS.eV	% Atômica
Al2p Pico A	74,30	73,60	50357,90	23,30
Al2p Pico B	73,97	73,27	2415,05	1,12
Al2p Pico C	76,92	76,22	1198,72	0,56
C1s Pico A	288,88	288,18	8021,04	2,36
C1s Pico B	285,10	(-0,70) 284,40	45587,54	13,39
C1s Pico C	286,61	285,91	7448,71	2,19
O1s Pico A	531,64	530,94	397765,54	48,31
O1s Pico B	530,43	529,73	37640,63	4,57
O1s Pico C	532,42	531,72	28951,56	3,52
O1s Pico D	534,98	534,28	5690,16	0,69



**Figura 5.5.12** – Espectros obtidos por XPS para amostra com tratamento HT 70 Gly70. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) carbono. Espectros obtidos por XPS para amostra com tratamento HT Gly70. Região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (d) alumínio (e) oxigênio, (f) carbono.

Para os picos do C 1s (figura 5.5.12-f) é possível observar um pico que está relacionado com a presença de contaminação na superfície da amostra

[Moulder, 1995; Gorman, 2002; Hoque, 2007; Dabala, 2000]. Sabendo que essa amostra foi tratada em solução de glicol e que de acordo com a literatura [McMahon, 1999; Inoue, 2004] a interação de pseudo-boemita com moléculas de glicol favorece a formação de um produto híbrido à base de pseudo-boemita modificada com glicol, os picos ~286 e ~288 eV estão relacionados com as energias de ligação dos átomos de carbono e átomos e oxigênio (C-O e C=O), geralmente esses picos são relacionados com contaminantes, todavia mesmo após o ataque com íons de argônio tais picos apresentaram uma intensidade ligeiramente maior (área sob a curva) em relação as amostras que não tiveram tratamento envolvendo moléculas de glicol, tais resultados corroboram com os demais resultados indicando a formação de uma camada híbrida orgânica e inorgânica a base de pseudo-boemita modificada com glicol.

Quanto às energias de ligação dos átomos de oxigênio (O 1s - figura 5.5.12-e) observar-se que a maioria dos átomos de oxigênio está ligada na forma de boemita (531,72 eV). Mesmo que em menores quantidades, as ligações de óxidos metálicos (529,73 e 530,94 eV) também aparecem [Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Gorman, 2002; Amaya, 2012; Dabala, 2000; Yu, 2003]. Indo na mesma direção dos resultados de FTIR, interações orgânicas C-O e C=O (534,28 eV) são observadas, o que favorece a formação de camada híbrida sobre a superfície da liga AA1230.

Como já discutido anteriormente as relações Al:O e Al:C encontradas por XPS estão próximas para as razões teóricas do produto híbrido de fórmula  $\text{AlO}(\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})_{0,31}(\text{OH})_{0,69}$ , da pseudo-boemita e do óxido de alumínio.

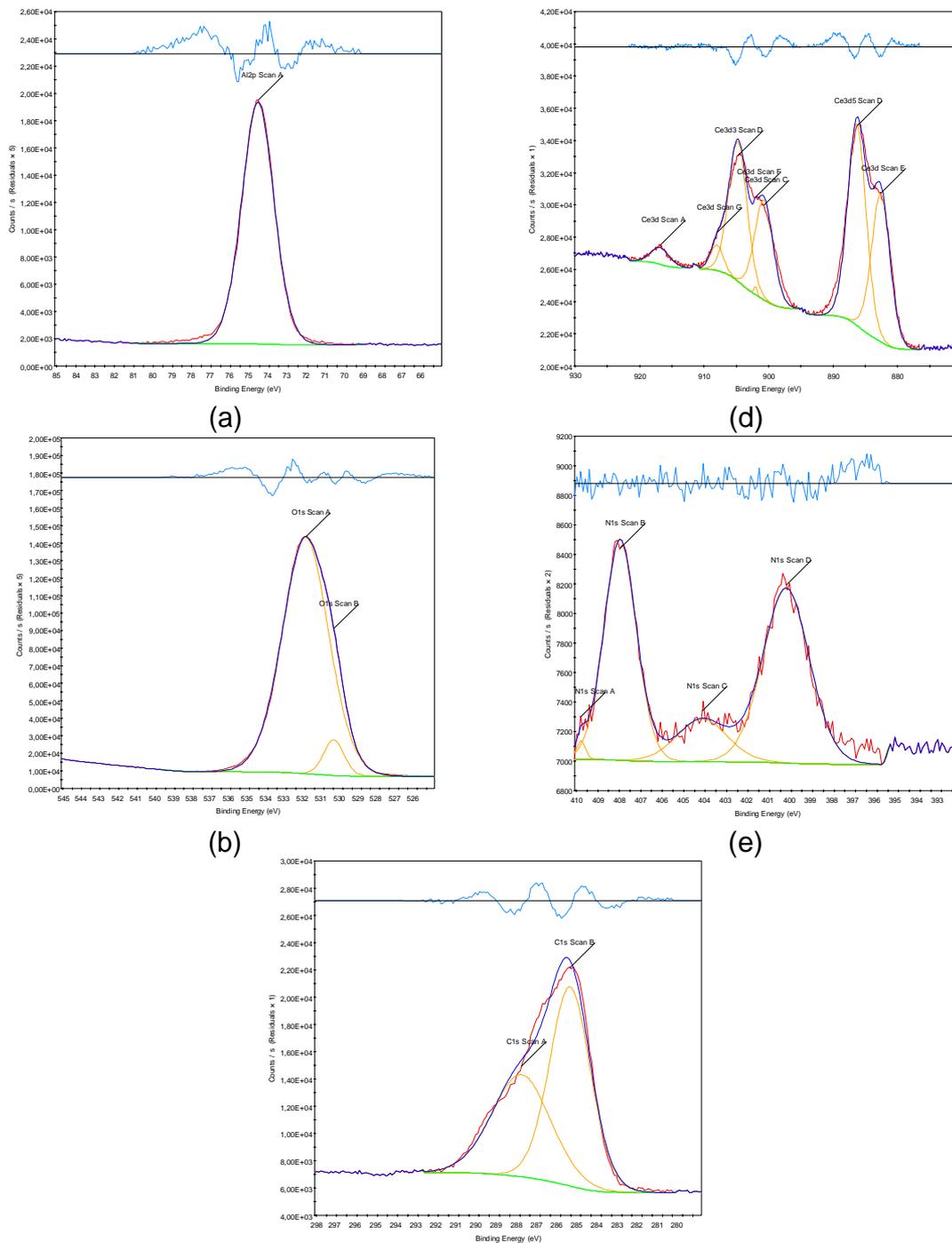
Para a amostra que passou por um processo sequencial de imersão em solução de íons de cério a 70°C e seguida de imersão em solução contendo moléculas de glicol a 70°C (HT Ce70 Gly70 – Figura 5.5.13) é possível observar repostas para as energias de ligações do Al 2p, do C 1s, do O 1s, do Ce 3d e do N 1s. A resposta do Al 2p, apresentou somente um pico centrado em 73,45 eV, que é referente a ligação dos átomos de alumínio com grupos hidroxilas da boemita. Para o C1s, é possível observar 2 picos, um em 286,76 eV e outro em 284,40 eV que estão relacionados em parte com contaminantes e acredita-se que parte de um produto complexo híbrido de oxi-hidróxido de alumínio e cério. O pico 286,76 eV (pico A) apresenta maior intensidade do que

o mesmo pico para a mostras sem tratamento de glicol (HT Ce70), o que indica a presença de ligações C-O dentro da camada formada. Dois picos são observados para o O 1s, os quais estão relacionados com óxidos metálicos (pico A 529,52 eV) e hidróxidos de alumínio (pico B 531,00 eV), nesse caso o pico relacionado com hidróxidos de alumínio apresenta maior intensidade do que o pico do óxido de alumínio, o que indica que na superfície da amostras ocorreu a formação de pseudo-boemita [Hlnder, 2014].

As respostas relacionadas com as ligações dos átomos de cério, é possível observar dois picos duplos e um pico satélite em 915,64 eV (pico A), esse pico satélite indica a presença de Ce(IV) na superfície da amostra. Para o primeiro pico duplo, o pico 903,59 eV (pico B) apresenta maior intensidade do que o pico 899,55 eV (pico C), para o segundo pico duplo, o pico 885,30 eV (pico D) apresenta maior intensidade do que o pico 882,56 eV (pico E), tais respostas indicam que na superfície da amostra existe a predominância de óxidos, hidróxido e/ou complexos com Ce (III) em relação aos conteúdo Ce (IV) [Tang, 2011].

**Tabela 5.5.6** - Ajustes da análise de química por XPS para a amostra HTCe70Gly70

Nome	Pico BE	Pico BE Corrigido	Area (P) CPS.eV	% Atomica
Al2p Pico A	74,59	73,45	37474,79	19,29
C1s Pico A	287,93	286,76	27350,40	8,95
C1s Pico B	285,54	(-1,14) 284,40	37344,79	12,20
O1s Pico A	530,66	529,52	21555,37	2,91
O1s Pico B	532,14	531,00	393538,53	53,19
Ce3d Pico A	916,78	915,64	3832,31	0,04
Ce3d3 Pico B	904,73	903,59	31573,66	0,71
Ce3d Pico C	900,69	899,55	22583,68	0,20
Ce3d5 Pico D	886,27	885,13	45596,44	0,68
Ce3d Pico E	882,56	881,42	33507,49	0,30
Ce3d Pico F	901,98	900,84	307,53	0,00
Ce3d Pico G	907,98	906,84	3921,69	0,04
N1s Pico A	409,77	408,63	61,95	0,01
N1s Pico B	407,96	406,82	2855,14	0,60
N1s Pico C	404,14	403,00	861,18	0,18
N1s Pico D	400,23	399,09	3263,74	0,69



(c) **Figura 5.5.13** – Espectros obtidos por XPS para a superfície com tratamento HTCe70 Gly70: região de resposta para as energias de ligações dos átomos de (a) alumínio, (b) oxigênio, (c) carbono, (d) cério e (e) nitrogênio.

Para o N 1s, as respostas são características de nitratos (pico A 408,83 eV e pico B 406,82 eV) e de compostos que possuem ligações C-N (pico D 399,09 eV), nesse caso proveniente de reações dos nitratos com carbonatos (contaminantes) e um possível complexo híbrido de óxido hidróxido de alumínio

e cério, ou seja, a combinação de duas etapas no tratamento hidrotérmico HT Ce70 Gly70 favorece a interação das duas camadas (camada mais interna de pseudo-boemita dopada com íons de cério e camada mais externa de pseudo-boemita modificada com glicol), proporcionando um revestimento com excelentes propriedades anti-corrosivas.

## 6 – CONSIDERAÇÕES

### 6.1 – Potencialidade da substituição dos revestimentos de cromatos.

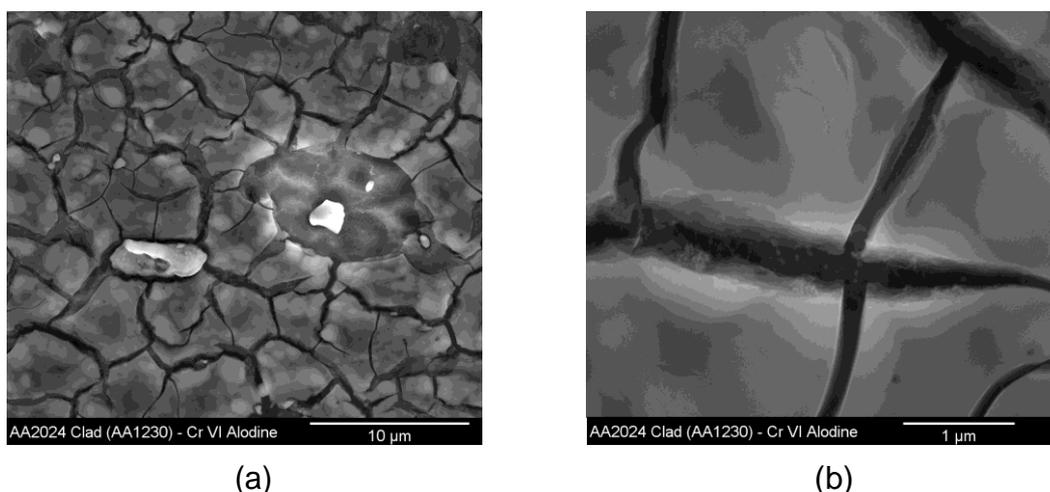
As ligas de alumínio podem ser tratadas com inúmeros tipos de tratamentos, todavia o tratamento mais difundido por suas excelentes características de facilidade de aplicação, custo e ótima resistência a corrosão é o tratamento de conversão de cromo hexavalente. No caso de ligas de alumínio, esse processo é realizado pela imersão de peças de alumínio em banhos de ácido crômico, durante a qual, reações de oxi-redução na superfície do alumínio ou suas ligas resultam na conversão da camada de óxido superficial em filmes de cromato. Esse tratamento ainda possui vantagens adicionais, facilidade de manipulação e controle dos banhos.

Entretanto, agências responsáveis pela proteção do meio ambiente de vários países (EPA - *Environmental Protection Agency*, União Européia, pelas RoHS - *Restriction of Certain Hazardous Substances*) têm limitado e, finalmente, proibido o uso de tratamentos que usam cromo hexavalente, por causa dos seus efeitos tóxicos e cancerígenos [EPA, 1995 e Directive 2002/95/EC, 2003].

Os cromatos possuem a característica de serem fortes oxidantes. Essa característica é a que ao mesmo tempo torna o  $\text{Cr}^{6+}$  um excelente agente inibidor de corrosão (reduzindo de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$ ) [Vargel, 2004, Campestrini, 2001, Johansen, 2012 e Santos, 2011] e também causa danos à saúde. De acordo com a literatura [Xianglin, 1994] os íons de  $\text{Cr}^{6+}$  não reagem com o DNA humano, porém quando os íons  $\text{Cr}^{6+}$  sofrem redução para  $\text{Cr}^{5+}$ , esse sim, vem a danificar a estrutura do DNA, causando modificação nas células. Dessa forma, o  $\text{Cr}^{6+}$  torna-se um agente cancerígeno.

Devido a tais preocupações sobre a carcinogenicidade e toxicidade dos tratamentos que contêm cromo hexavalente, a busca por tratamentos alternativos ambientalmente amigáveis tem sido de grande interesse há muitos anos. A substituição por completo do cromo hexavalente depende de vários fatores, como, ausência de toxicidade, resistência à corrosão e custos dos tratamentos alternativos.

Por motivos de segurança e com finalidades de proteção à corrosão, o uso de tratamentos de superfície com cromo hexavalente ainda é permitido em algumas áreas estratégicas, como por exemplo, na indústria aeronáutica. Nesta, por motivos de segurança, os substitutos devem proporcionar resistência equivalente ou melhor. Atualmente algumas indústrias aeronáuticas ainda utilizam tratamento de conversão à base de cromo hexavalente (Alodine). Na figura 6.1.1 é possível observar a morfologia da superfície do clad AA1230 tratada em solução de ácido crômico.



**Figura 6.1.1** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do *clad* AA1230 tratada em solução de ácido crômico (Alodine) (a) menor aumento, com detalhe de uma partícula intermetálica e (b) maior aumento da camada de cromato evidenciando as trincas.

As superfícies tratadas em solução de ácido crômico, contendo sais de cromo hexavalente, produzem revestimento com morfologia de lama seca. O filme que se forma sobre a superfície a princípio tem característica gelatinosa. A cura desse filme gera tensões e para alívio destas ocorre a formação de trincas e/ou fissuras [Vargel, 2004, Campestrini, 2001, Johansen, 2012; Santos, 2011; Pereira, 2008].

Na figura 6.1.1 (a) é possível observar que ao redor de uma partícula intermetálica não foi observada a formação da camada na mesma espessura que nas demais regiões da superfície. O filme formado sobre a superfície da liga AA1230 pelo tratamento Alodine apresentou espessuras da ordem de centenas de nanômetros.

Inúmeros trabalhos de pesquisas foram realizados a fim de encontrar tratamentos alternativos aos que envolvem o uso de cromo hexavalente [Palomino, 2006, 2009; Trabelsi, 2005; Cabral, 2005; Wang, 2005; Maege, 1998; Reis, 2006; Yoshikawa, 2009; Izaltino, 2009; Souza, 2009, 2010; Santos, 2011, 2012; Hiden, 2014].

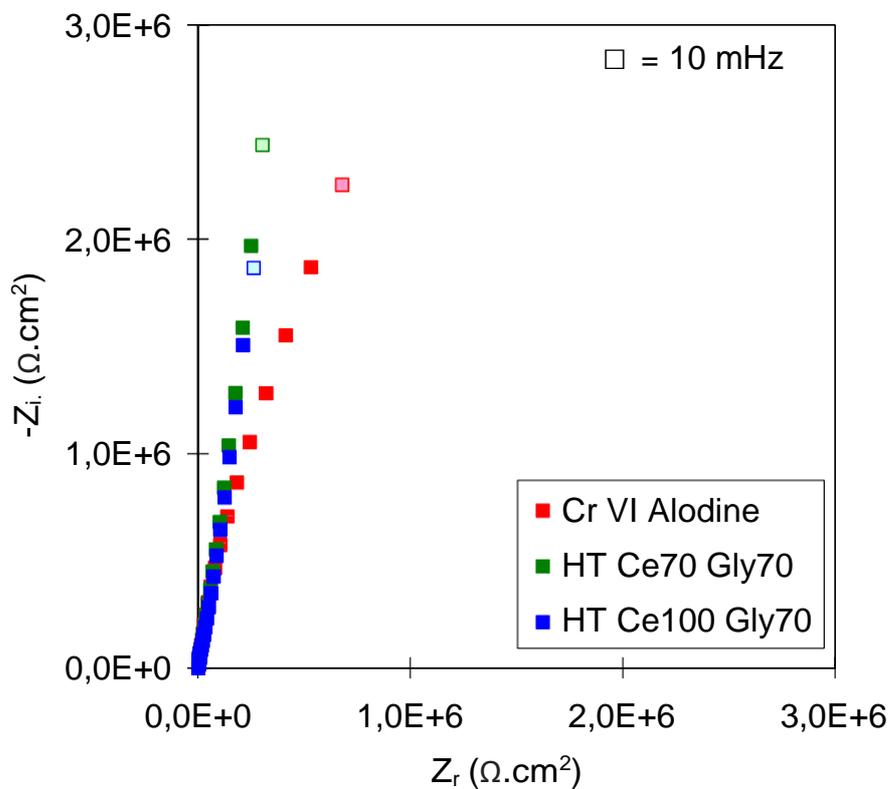
No presente trabalho, os tratamentos propostos e que resultaram em maiores impedâncias foram comparados com o tratamento em Alodine. Os resultados são apresentados na figura 6.1.2 são apresentados na forma de diagramas de Nyquist (a) e Bode. Nesta são comparados os resultados de EIS para os seguintes tratamentos Cr VI, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70.

Os resultados de EIS mostram que em altas frequências a constante de tempo para o tratamento Alodine aparece em mais altas frequências e maiores capacitâncias são associadas à camada produzida por este tratamento. Isto pode ser resultado das maiores espessuras de camada obtidas por este tratamento em relação aos demais. Todavia, em baixas frequências, os resultados indicam filmes mais capacitivos associados com os tratamentos propostos neste estudo.

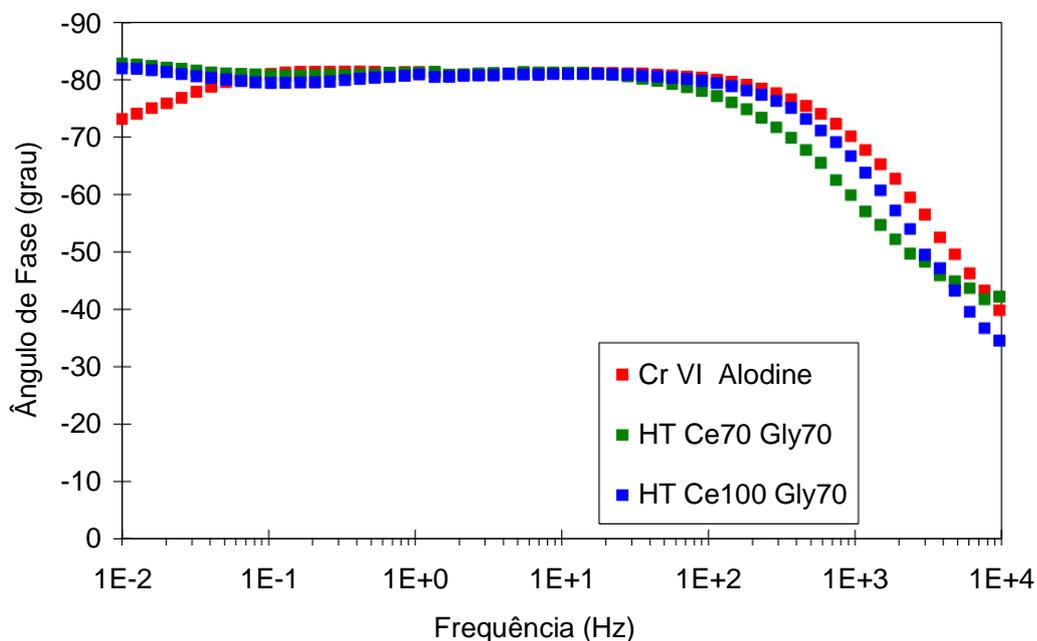
O comportamento eletroquímico da amostra CrVI Alodine foi acompanhado por 3 dias de imersão na solução de cloreto de sódio (figura 6.1.3). É possível verificar que o filme formado pelo tratamento de alodine apresenta estabilidade frente a corrosão nas condições avaliadas.

As maiores impedâncias associadas aos tratamentos hidrotérmicos propostos indicam que as camadas formadas possuem propriedades mais protetoras do que a promovida pela formada pelo Alodine.

Como é sabido, as amostras tratadas em soluções de ácido crômico proporcionam a formação de um filme com características de autocura. Vários autores [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2008; Santos, 2011; Hinder, 2014] sugerem que revestimentos à base de cério apresentam características de autocura. Esta propriedade pode ser avaliada pela imposição de um defeito à camada formada seguida por monitoramento do processo de corrosão na superfície. Caso haja recuperação da resistência da superfície no meio de ensaio, há indicação de operação de um mecanismo de autocura.

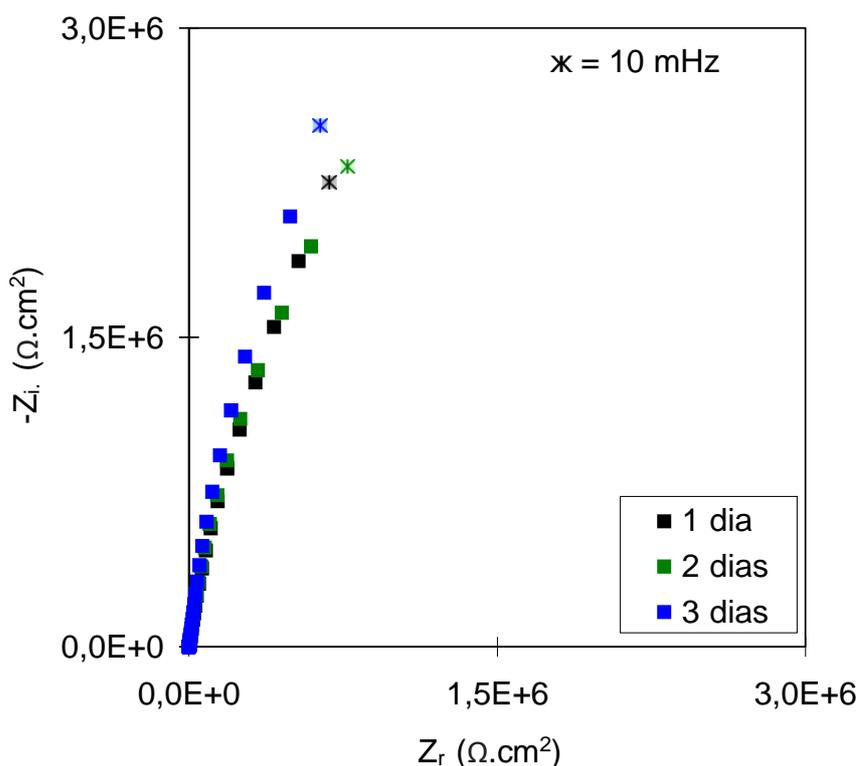


(a)



(b)

**Figura 6.1.2** - Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para as superfícies com os tratamentos Cr VI Alodine, HT Ce70 Gly70 e HT Ce100 Gly70 em comparação após 1 dia de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.



**Figura 6.1.3** - Diagrama de Nyquist para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para a superfície com o tratamento Cr VI Alodine após 1, 2 e 3 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

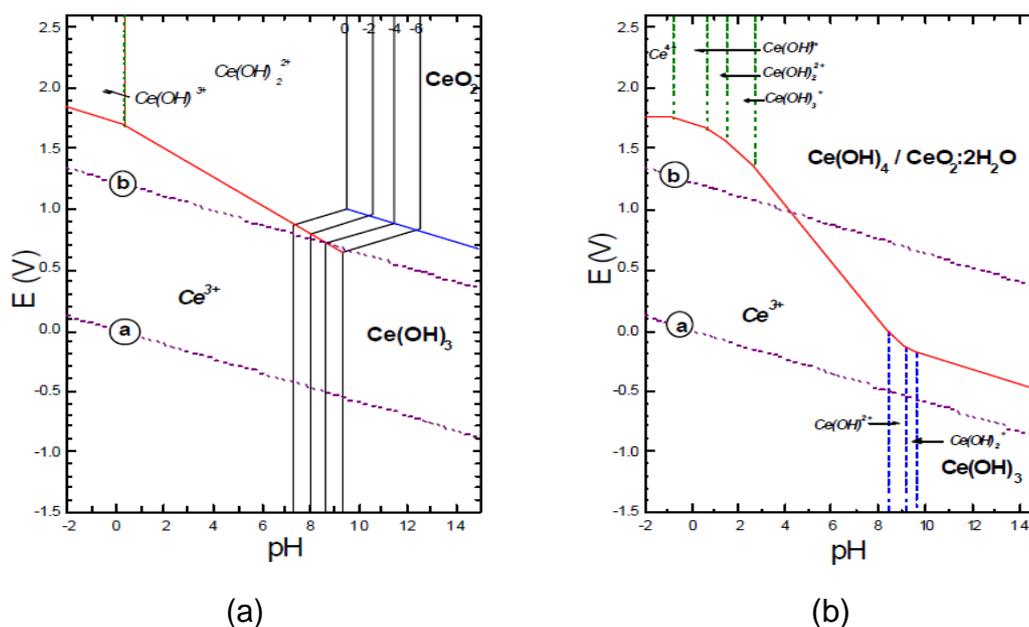
A reparação de proteção pelo processo de autocura para tratamentos a base de cério tem sido associada à baixa solubilidade do cério em presença de íons OH<sup>-</sup> e, portanto, com precipitação de hidróxidos de cério em áreas catódicas, causando a polarização catódica da superfície e consequente inibição do processo de corrosão.

No diagrama E-pH para o cério, revisado por Hayes *et al* [2002] e mostrado na figura 6.1.4 a – b, é possível observar que em pHs superiores a 8,5 há formação de Ce(OH)<sub>3</sub> insolúvel, o qual se precipita e deposita nas regiões catódicas.

Yoganadan *et al* [2015] e Dias *et al* [2013] avaliaram a propriedade e autocura de revestimentos de cério pela técnica de impedância eletroquímica. Amostras foram imersas em solução corrosiva e após certo período de tempo foram realizados defeitos nos revestimentos e o comportamento eletroquímico foi acompanhado por medidas eletroquímica. Os autores observaram aumentos significativos dos valores de resistência associados com os processos que

respondem tanto nas altas quanto nas baixas frequências. O resultados foram associados com a característica de auto cura dos revestimentos de cério.

Rosero-Navarro *et al* [2008] também acompanharam os valores de resistência a transferência de cargas para superfícies pós tratamentos em soluções contendo cério e associaram o aumentos da resistência à propriedade de autocura do revestimento à base de cério.



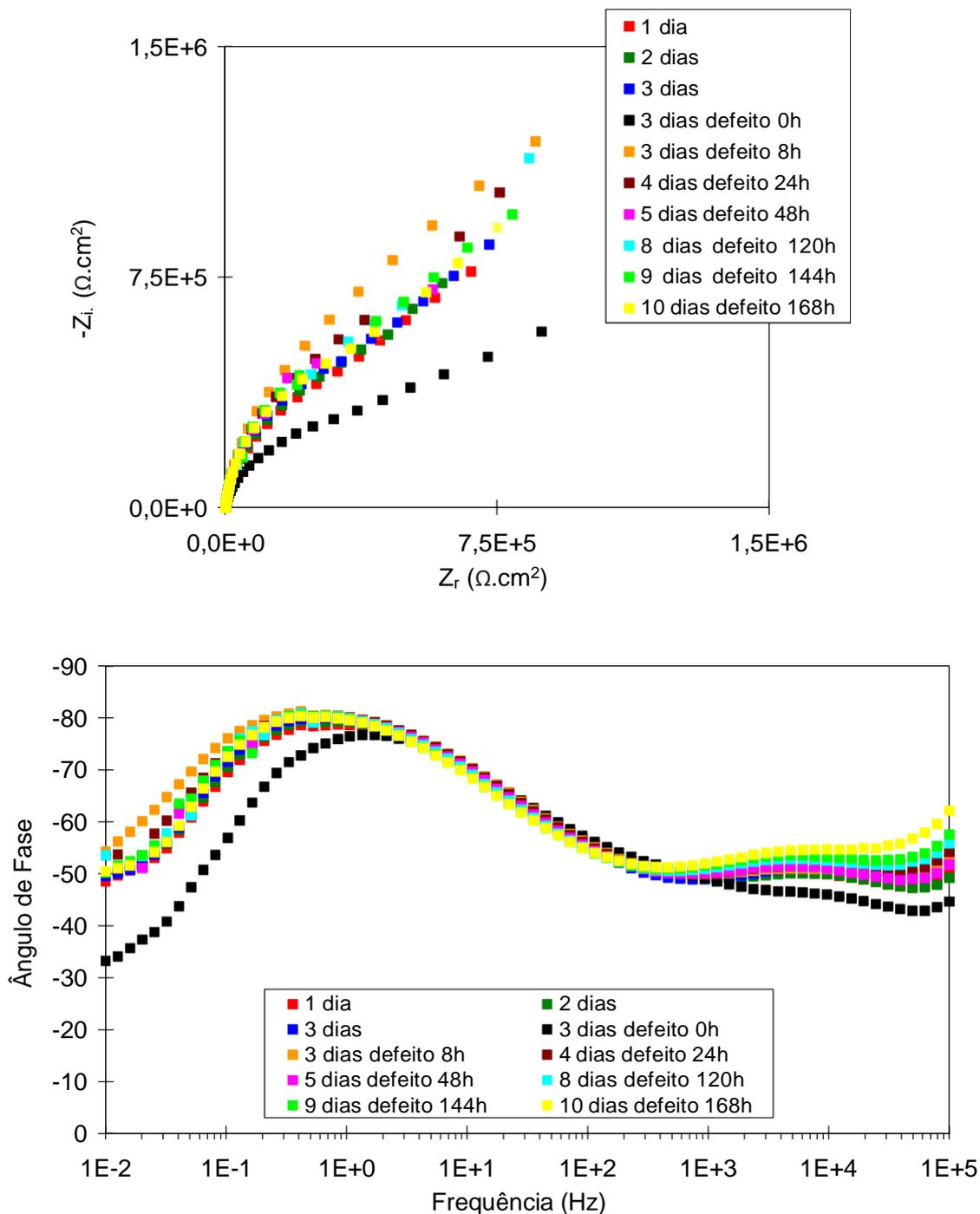
**Figura 6.1.4** - Diagramas E vs pH para o cério: (a) segundo Atlas - Pourbaix e (b) revisado e proposto por Hayes [2002].

A fim de investigar a capacidade de regeneração do revestimento obtido pelo tratamento HTCe70Gly70, associado com altas impedâncias, o comportamento eletroquímico da superfície relativa a este tratamento foi monitorado durante três dias por ensaios de EIE, obtendo-se medidas após 24 horas, 48 horas e 72 horas. Após 72 horas de imersão, foi feita uma incisão no filme de óxido utilizando um estilete, com a amostra sob imersão. Em seguida, logo após incisão (0 h), o comportamento eletroquímico foi monitorado, em função do tempo de exposição ao meio, sendo obtidas medidas após 8 horas, 24 horas, 48 horas, 120 horas, 144 horas e 168 horas após realização da incisão. Os resultados de EIE são mostrados na figura 6.1.5 (a) e (b) como diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente.

Na Figura 6.1.5 (a) é possível observar altos valores de impedância para as medidas antes da realização da incisão. Imediatamente após a incisão foi observada grande redução na impedância, mas após 8 horas as impedâncias já eram da ordem das obtidas inicialmente, e até mais elevados do que os obtidos antes da realização do defeito. As altas impedâncias se mantiveram até 7 dias após a introdução de defeito, sugerindo a regeneração do filme, provavelmente associada com a precipitação de produtos pouco solúveis do cério em regiões catódicas vizinhas ao defeito.

O diagrama de Bode (Figura 6.1.5 - b) indica aumento dos ângulos de fase em altas frequências com o tempo de imersão após incisão na superfície da liga de alumínio. Este resultado apóia a hipótese de regeneração das propriedades protetoras do filme formado. Tal comportamento é encontra apoio na literatura [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2008]. Em 2009, Rosero-Navarro *et al*/ publicaram um estudo onde sintetizaram e caracterizaram um revestimento híbrido dopado com íons de Ce. Observaram respostas típicas de inibição da corrosão pelo cério, na forma de precipitação de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  nas regiões catódicas devido ao aumento do pH. Isto já foi discutido com auxílio dos diagramas E-pH apresentados na figura 6.1.3 [Hayes, 2002]. A precipitação resulta na interposição, pelo menos parcial, de uma barreira entre o substrato e o meio corrosivo, resultando no aumento da impedância nas baixas frequências.

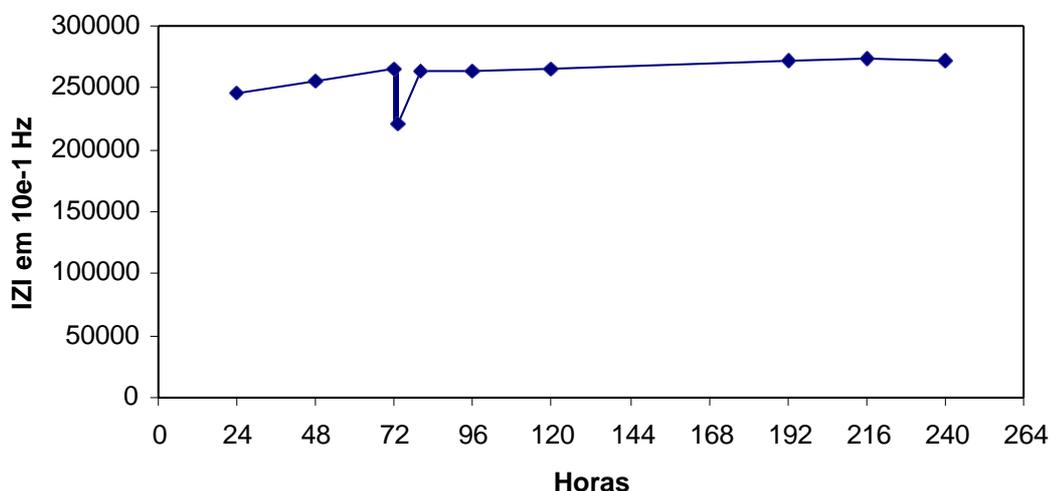
Vários autores [Nicolò, 2016; Yoanandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2008] utilizaram os valores de módulo das impedâncias (módulo de Z) num mesmo valor de frequência para comparar as impedâncias. Quando são comparados valores em regiões de baixas frequências ( $<0,1$  Hz), tais resultados estão associados à resistência a transferência de cargas.



**Figura 6.1.5** - Diagramas de Nyquist (a) e Bode Ângulo de Fase (b) para a liga AA1230 (clad da liga AA2024-T3) para a superfícies com o tratamento HTCe70Gly70 antes e após incisão de 1 a 10 dias de imersão em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

Yogandan *et al* [2015] atribuíram o aumento dos valores de resistência a transferência de carga à propriedade de autocura do revestimento de cério. Na figura 6.1.6 (a) é possível observar que os valores de resistência à transferência de cargas na interface entre o filme e o substrato metálico (baixas

frequências) aumentam horas depois da incisão e se recuperam rapidamente e assumem valores superiores aos iniciais, o que sugere que o tratamento HTCe70Gly70 resulta em camada com propriedades de auto cura.



**Figura 6.1.6** – Valores de modulo das impedâncias (Z) na frequência 0,1 Hz para a amostra HT Ce70 Gly70 antes e após incisão de 1 a 10 dias de imersão em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl

## 6.2 – Mecanismos de formação dos filmes

Como já mencionado anteriormente, sobre o alumínio e suas ligas uma camada de óxido de alumínio forma-se instantaneamente quando expostos ao ar. Essa camada proporciona resistência à corrosão, porém em meios muito agressivos, por exemplo, em presença de cloretos ou em meios ácidos ou alcalinos essa camada pode ser rompida ou dissolvida, perdendo suas características protetoras. Nesse caso, seria necessário se realizar tratamentos de proteção contra a corrosão, por exemplo, pelo crescimento forçado e acelerado dessa camada, o que pode ser realizado por meio de revestimentos de conversão, como anodização e/ou tratamentos hidrotérmicos, entre outros.

Tratamentos hidrotérmicos são muito utilizados no processo de selagem de camadas anodizadas de alumínio [Wang, 2016; Hu, 2015; Suay, 2003; Zuo, 2003. Snogan, 2002]. O processo de selagem se dá por imersão das amostras anodizadas em água em ebulição, o que promove a hidratação do óxido de

alumínio anídrico e a formação de oxi/hidróxidos de alumínio (boemita ou pseudo-boemita).

De acordo com a literatura [Hinden, 2014; Rustame, 2013; Guijuan, 2012; Tang, 2012; Santos, 2011; Liu 2011; Souza, 2011, 2010; Yu, 2009; Liu, 2008; Hart, 1956; Burwell, 1948], tratamentos hidrotérmicos de alumínio ou ligas de alumínio, por imersão em água, promovem a formação de oxi/hidróxidos de alumínio a partir da hidratação do óxido de alumínio. Isto resulta na formação de um filme de estrutura lamelar o qual aumenta a resistência à corrosão das superfícies anodizadas.

A observação por MEV das superfícies das amostras que foram modificadas por tratamentos hidrotérmicos em água, apresentados neste trabalho, mostraram estruturas lamelares similares às encontradas na literatura para outros trabalhos de caracterização de óxi-hidróxidos de alumínio [Hinden, 2014; Rustame, 2013; Guijuan, 2012; Tang, 2012; Santos, 2011; Liu 2011; Souza, 2011, 2010; Yu, 2009; Liu, 2008; Hart, 1956; Burwell, 1948].

Os resultados de caracterização química obtidos neste trabalho por FTIR e XPS indicaram a presença de grupos funcionais, estequiometria e ligações típicas de óxi/hidróxido de alumínio, de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [Bouchama, 2013; Amaya, 2012; Rudina, 2011; Liu, 2011; Brusciotti, 2010; Moulder, 1995; Bajat, 2010; Misha, 2000].

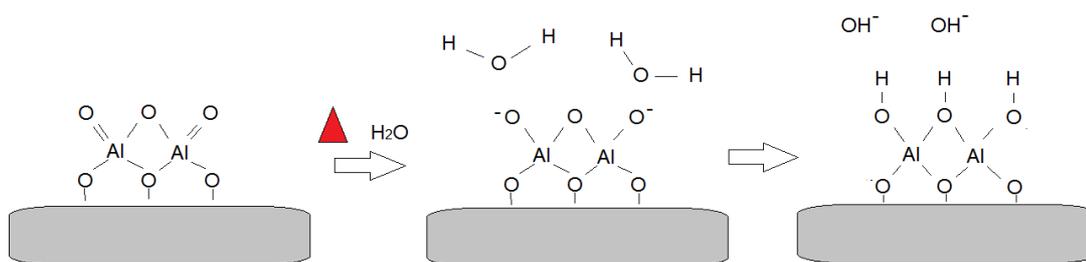
Quando submetidas a tratamentos hidrotérmicos em água, a camada fina de óxido de alumínio interage com as moléculas de água e a energia fornecida favorece a quebra de ligações covalentes do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorrendo, posteriormente, a formação de óxi/hidróxidos de alumínio.

Ji *et al* [2012] sugerem que durante o processo de formação da boemita, forma-se um produto intermediário ( $\text{AlO}_2^-$ ) o qual reage com moléculas de água resultando na formação da boemita e liberando hidroxila, conforme a equação 6.2.1 a seguir:



Vale ressaltar que a formação da boemita causa o aumento localizado do pH e, portanto, pode favorecer a formação de produtos hidróxidos insolúveis.

Na figura 6.2.1 é apresentado o mecanismo de formação do filme de oxi/hidróxido de alumínio sobre o alumínio quando esse é tratado hidrotermicamente em água.



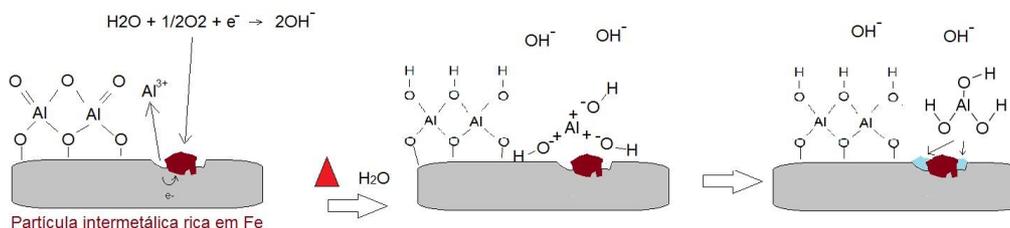
**Figura 6.2.1** – Modelo proposto para a formação dos filmes de oxi/hidróxido de alumínio sobre a superfície por tratamento hidrotérmico em água.

Nas regiões onde há presença de partículas intermetálicas ocorrem reações eletroquímicas devido à diferença de potencial entre a matriz e estas partículas, formando micropilhas. Queiroz [2008] observou a formação de pares galvânicos entre a matriz e dois tipos de intermetálicos na liga AA2024 sendo um tipo rico em cobre e magnésio e, o outro, rico em cobre, manganês e ferro.

No caso do alumínio 1230, a maioria das partículas intermetálicas são ricas em ferro e atuam como regiões catódicas em relação à matriz vizinha às partículas. Essas áreas atuam como regiões anódicas ocorrendo a dissolução dealumínio e produção de  $\text{Al}^{3+}$ . Na região catódica (partículas intermetálicas) a reação de redução do oxigênio com liberação de  $\text{OH}^-$  é favorecida e, conseqüentemente, ocorre o aumento localizado do pH. Os dois produtos das reações promovem a precipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  próximo ou sobre as regiões ativas eletroquimicamente.

Segundo a literatura [Niroumandrad, 2015; Chen, 2009; Lee, 1995] durante a hidratação das camadas de óxido de alumínio ocorre a precipitação preferencial de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  em consequência das reações eletroquímicas.

É provável, portanto, que nas regiões vizinhas às partículas intermetálicas ocorra a precipitação de hidróxidos de alumínio, conforme o mecanismo proposto na figura 6.2.2.



**Figura 6.2.2** – Modelo proposto para a precipitação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nas regiões próximas/sobre às de alta atividade eletroquímica pela formação de pares galvânicos entre a matriz e partículas intermetálicas ricas em ferro durante o tratamento hidrotérmico em água.

Mecanismo similar é proposto para a formação de hidróxido de cério nas regiões de partículas intermetálicas, conforme mostrado na figura 6.2.4. Nesse caso ocorre também a precipitação de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , com predominância deste em relação ao hidróxido de alumínio, nas áreas catódicas, conforme tem sido sugerido na literatura [Yoganandan, 2015; Dias, 2013; Rosero-Navarro, 2008; Santos, 2011; Hinder, 2014; Hayes, 2002; Lei, 2016; Mei, 2014; Lau, 2009]. Este trabalhos sugerem que o produto depositado sobre as partículas intermetálicas catódicas em relação à matriz em presença de íons de cério corresponde a hidróxido de cério e/ou a uma mistura de hidróxido de alumínio e hidróxido de cério.

Os resultados da observação por MEV da superfície das amostras com o tratamento HTCe70Gly70 mostraram a formação de um produto com morfologia de nódulos arredondados. Análise por EDS confirmou a presença de cério nesses nódulos, o quais eram encontrados sobre toda a superfície do alumínio (matriz).

De acordo com a literatura [Guilicoski, 2016; Davis, 1987; Lee, 1995] estruturas lamelares são observadas quando ocorre a formação de oxi/hidróxido de alumínio. Por sua vez, quando ocorre predominância de hidróxido de alumínio no produto formado, são observadas estruturas esféricas sobre a superfície do alumínio.

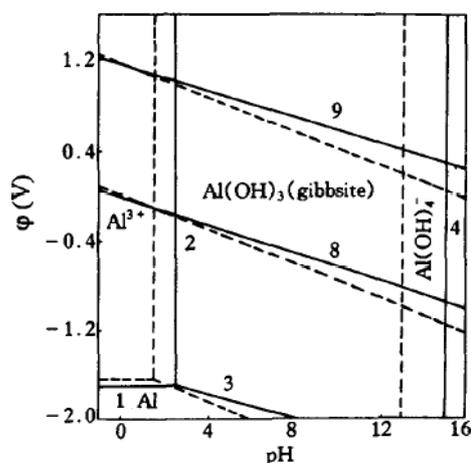
Chen *et al* [2009] estudaram tratamentos à base de cério para a liga AA6063 e observaram a formação de hidróxidos de alumínio depositados sobre a liga de alumínio antes que ocorresse a formação de camada à base de cério.

Niroumandrad *et al* [2015] sugerem que sobre o óxido de alumínio em presença de  $\text{OH}^-$  em solução aquosa ocorra a formação de um tetrahidróxido de alumínio carregado negativamente, conforme a equação 6.2.2 a seguir:



De acordo com diagrama potencial-pH para o alumínio [Zeng, 1998] (figura 6.2.3) essa reação é possível em meios aquosos altamente alcalinos, porém, à medida que a temperatura aumenta, meios menos alcalinos são necessários para sua ocorrência. Isto explicaria também a maior quantidade de produtos nodulares formados a 100 °C em comparação a 70 °C.

Com base na literatura e nas observações deste trabalho, propõe-se que a estrutura de nódulos seja devido à predominância de hidróxidos de alumínio, frente aos oxi/hidróxidos de alumínio de estrutura lamelar.



**Figura 6.2.3** – Diagrama E-pH para o alumínio em meio aquoso a 25 °C (linha contínua) e a 90 °C (linha tracejada) [Zeng, 1998].

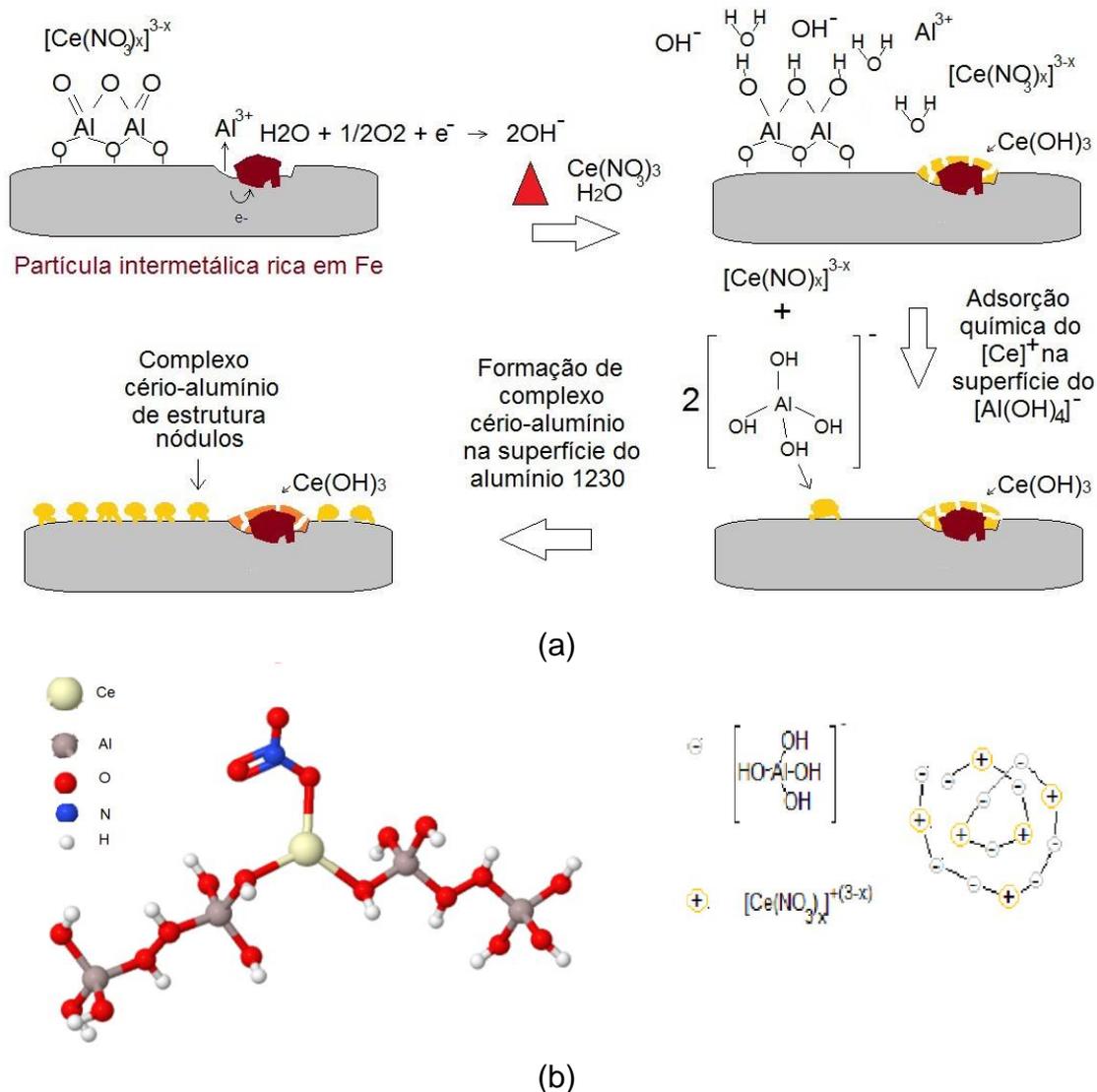
Os resultados de FTIR e XPS mostraram também a presença de ligações típicas de nitratos, além de cério, nas camadas formadas pelos tratamentos adotados. Estes resultados mostram que o nitrato e o cério foram incorporados nos produtos formados sobre o alumínio 1230.

Vários autores [Bleta, 2011; Albadarin, 2014; Liu, 2011], observaram a presença de nitratos nos revestimentos de cério obtidos de soluções de nitrato

de cério. Sugeriram que o cério esteja presente na camada como um composto de coordenação, perdendo um ou dois ânions de nitrato. Martin e Glass [1970] relataram a formação de complexos à base de cério e nitrato, ( $[\text{CeNO}_3]^{2+}$  e  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2]^+$ ), quando íons de cério se encontravam em soluções contendo nitratos.

Baseados nos resultados obtidos neste trabalho e de trabalhos publicados na literatura propõe-se que a interação dos compostos de coordenação à base de cério (carregados positivamente) com os tetra-hidróxidos de alumínio (carregados negativamente) venha a favorecer a formação de um complexo à base de cério e alumínio com morfologia de nódulos devido à interação das cargas opostas.

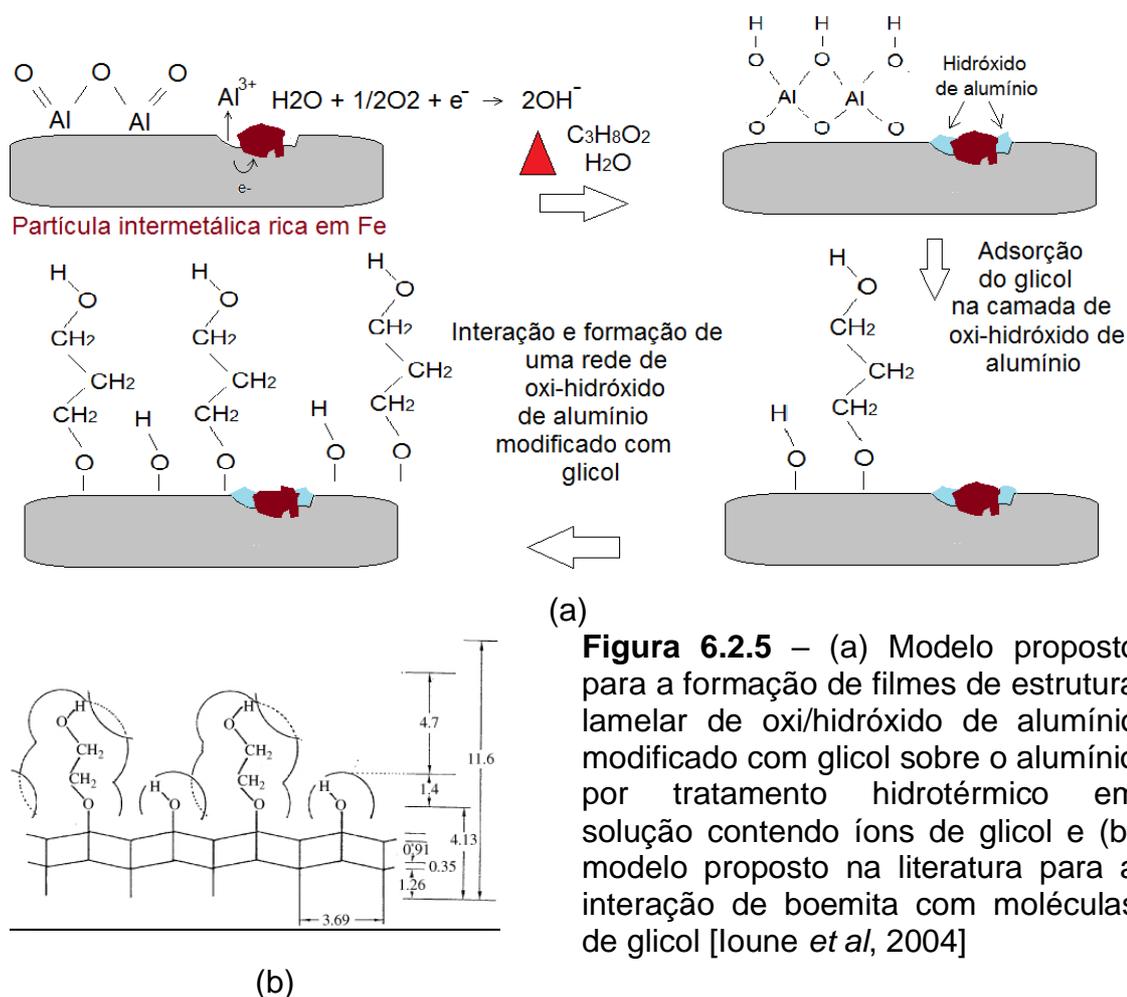
Dabala *et al* [2004] observaram no revestimento de cério uma composição mista de óxidos e/ou hidróxidos de cério-alumínio. Kaplyanski *et al* [1998] também relataram a adsorção química de terras raras trivalentes ( $\text{RE}^{3+}$ ) na superfície de partículas coloidais de monohidróxido de alumínio, favorecendo ligações do tipo  $\text{Al-O-RE}^{3+}$ .



**Figura 6.2.4** – (a) Modelo proposto para a formação de filmes complexos cério-alumínio com morfologia de nódulos e (b) proposta da interação do cério e do alumínio no complexo de coordenação sobre a matriz do alumínio 1230 por tratamento hidrotérmico em solução contendo íons de cério.

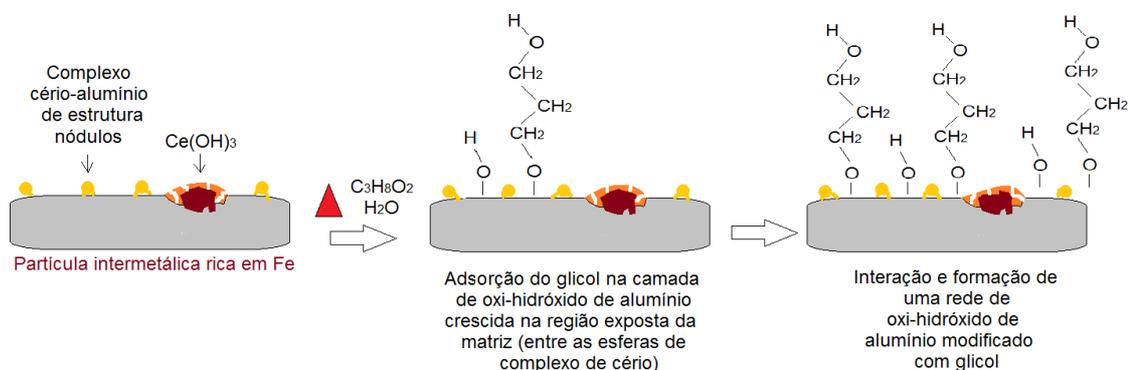
Em relação ao tratamento hidrotérmico em solução contendo moléculas de glicol, o mecanismo de formação do filme proposto é apresentado na figura 6.2.5 (a).

Vale a pena ressaltar novamente neste ponto os trabalhos de Loune *et al* [1991, 2004] nos quais foi proposto que a interação das moléculas de glicol com oxi/hidróxido de alumínio promoveu a formação de um composto híbrido de oxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol, conforme mostrado na figura 6.2.5 (b).



Os mecanismos de formação de um revestimento de dupla camada para os tratamentos que foram realizados em duas etapas (tratamento hidrotérmico em solução de íons de cério seguido de tratamento hidrotérmico em solução com moléculas de glicol) foram discutidos na sessão 5.5. A ilustração do mecanismo proposto para formação desta camada é mostrada na figura 6.2.6. Neste caso, a observação por MEV mostrou que uma camada de estrutura lamelar é formada sobre toda a superfície da matriz de alumínio e, inclusive sobre as partículas intermetálicas. Estes resultados sugerem que uma camada mais externa de oxi-hidróxido de alumínio modificado com glicol é formada a partir das regiões livres dos produtos de morfologia nodular, regiões estas com mais fácil acesso do meio ao substrato. A formação de boemita/pseudoboemita nestas regiões resultou em uma camada que apresentou excelente resistência a corrosão, indicando alta potencialidade para

substituição dos revestimentos à base de cromo hexavalente comerciais, como no caso do Alodine.



**Figura 6.2.6** – Modelo proposto para a formação de filmes de estrutura lamelar de óxi/hidróxido de alumínio modificado com glicol sobre o alumínio por tratamento hidrotérmico em solução contendo íons de cério e, em seguida, em solução contendo íons de glicol.

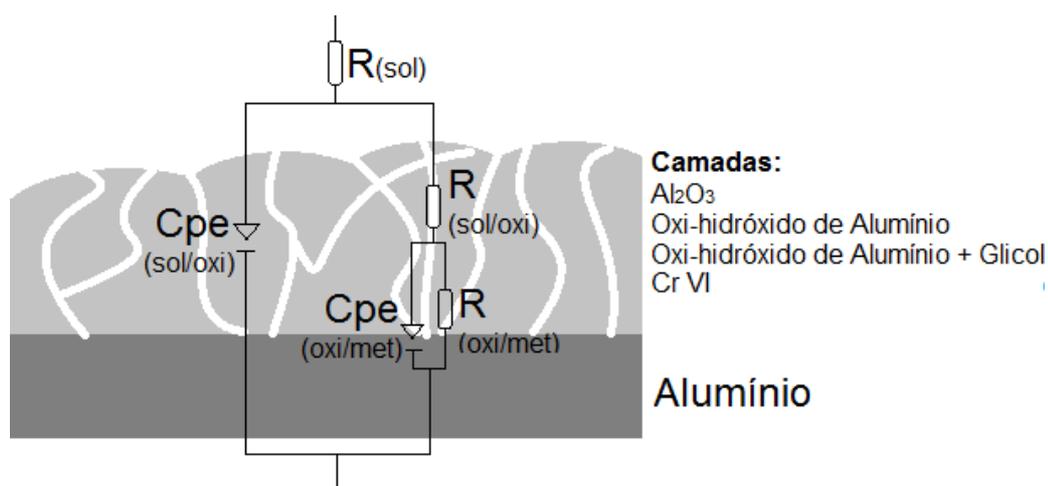
### 6.3 – Mecanismos de proteção dos filmes

Os resultados experimentais de EIS foram ajustados a circuitos elétricos equivalentes escolhidos com base nos modelos de camadas sugeridos em resultado dos tratamentos selecionados. Foram propostos dois tipos de circuitos equivalentes; o primeiro com dois pares R/CPE para as camadas resultantes dos tratamentos Base, HT70, HT100, HTCe70, HTCe100, HTGly70, HTGly100, HT70/40, HTCe70/40, HTGly70/40, HT70Gly70 e CrVI Alodine, conforme figuras 6.3.1 e 6.3.2. Essa última figura aplica-se especificamente para o revestimento formado pelo tratamento hidrotérmico HTCe70. O CPE ao invés de um capacitor ideal é utilizado considerando-se que a camada obtida pelos tratamentos é heterogênea, não uniforme e contém defeitos. O segundo circuito equivalente foi utilizado para simular a superfície do alumínio após os tratamentos HTCe70Gly70 e HTCe100Gly70. Como já discutido na sessão 6.2 tais tratamentos promovem a formação de um revestimento de camada dupla, por esse motivo foi utilizado um circuito equivalente com 3 pares R/CPE.

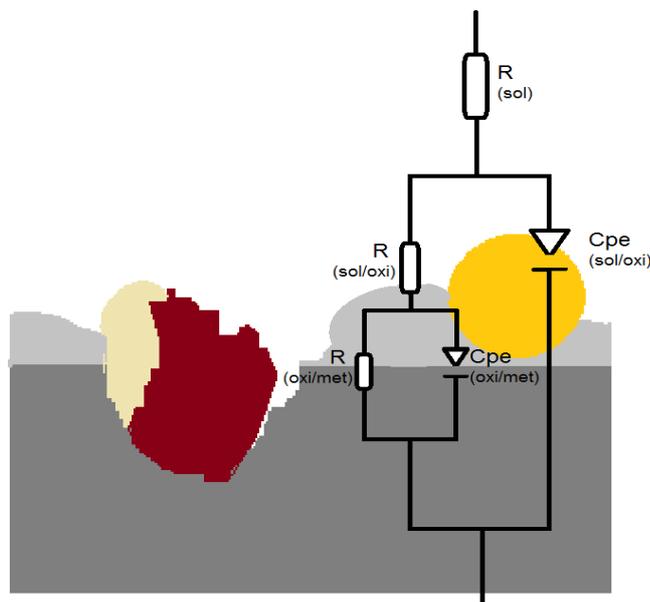
Em ambos os circuitos equivalentes, o par R/CPE correspondente aos resultados obtidos nas altas frequências refere-se aos processos associados com os processos que ocorrem na interface entre a parte mais externa da camada formada e o meio corrosivo, aqui representados por  $R_{(sol/oxi)}/CPE_{(sol/oxi)}$ .

Por sua vez, a constante de tempo associada com as médias a baixas frequências para os modelos propostos com duas constantes de tempo, relaciona-se com os processos que ocorrem entre a parte mais interna da camada formada e o substrato, aqui representados por  $R_{(oxi/met)}/CPE_{(oxi/met)}$ . Nesta interface ocorrem os processos de transferência de carga e o carregamento da dupla camada elétrica. Para os revestimentos formados pelos tratamentos que envolveram uma etapa em solução com glicol, HTGly70, HTGly100, HTGly70/40, HT70Gly70, e HT70/40. Os resultados sugeriram também um mecanismo de proteção à corrosão por barreira pelos filmes formados por estes tratamentos os quais retardam a interação de íons  $Cl^-$  com a superfície do substrato metálico.

A camada obtida pelo processo comercial Alodine é resultado de tratamento de conversão em solução com íons de cromo hexavalente apresenta mecanismo de proteção contra a corrosão por polarização das reações anódicas. Além disso, tem propriedade de autoreparação (autocura) dos defeitos criados na camada quando os processos de corrosão ao gerarem cargas na região ativa eletroquimicamente, atraem os íons de  $Cr^{6+}$  que por um processo de migração vão para a região de defeito e, ao serem reduzidos para  $Cr^{3+}$ , precipitam-se na forma oxi/hidróxido de cromo (III) [Campestrini, 2001a,b; Pereira, 2008].



**Figura 6.3.1**-Modelo de circuito elétrico equivalente para simular os resultados experimentais obtidos para as superfícies com os tratamentos: Base, HT70, HT100, HTCe100, HTGly70, HTGly100, HT70/40, HTCe70/40, HTGly70/40, HT70Gly70 e Alodine sobre o alumínio 1230.



**Figura 6.3.2** - Modelo proposto para a formação do revestimento e circuito equivalente utilizado para os ajustes dos resultados de impedância para o tratamento HTCe70 sobre o alumínio.

Os revestimentos contendo cério apresentam mecanismo de proteção por polarização das reações catódicas, ao promoverem a formação de hidróxido de cério sobre as áreas catódicas das regiões mais ativas eletroquimicamente pela presença de pilhas locais. Por apresentar baixa solubilidade e estabilidade em meios alcalinos, ocorre a precipitação de hidróxido de cério sobre as regiões catódicas e tais precipitados atuam como uma barreira entre o meio corrosivo e o substrato.

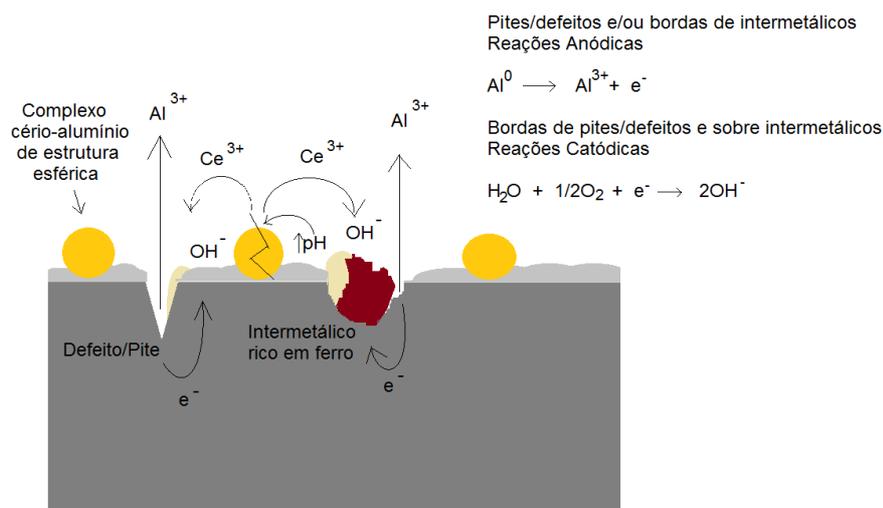
Vários trabalhos [Falcón, 2014, 2016; Cotting, 2016; Bendinelli, 2016; Montemor, 2012; Selvakumar, 2012; Zheludkevich, 2012; Yasakau, 2013] propuseram o uso de nanoreservatórios contendo inibidores de corrosão com liberação controlada de inibidores à base de cério.

Zheludkevich e Ferreira [2012] publicaram uma revisão sobre o uso de revestimentos inteligentes com liberação controlada de inibidores de corrosão. Tal liberação pode ocorrer por variação de pH, por troca iônica ou por ruptura mecânica. Os reservatórios apresentam dimensões variadas, desde a ordem de micrômetros a nanômetros, contendo diferentes inibidores de corrosão. São utilizados desde inibidores orgânicos a inibidores oxidantes como

molibdatos, vanadatos, fosfatos, com aplicação para carbono, aço galvanizado e ligas de alumínio. Nos trabalhos de Falcón *et al* [2014, 2016], nano reservatórios encapsulados contendo dodecilamina como inibidor de corrosão foram usados para a proteção de aço carbono. Estes apresentaram características de auto cura e a liberação controlada de inibidor de corrosão ocorreu por variação localizada do pH.

Yasakau *et al* [2013] relataram que nanofios de molibdato de cério em revestimentos sol-gel sobre a liga AA2024, apresentam características de auto cura devido à liberação controlada de íons de cério pela variação do pH.

Na figura 6.3.3 é proposto o mecanismo de proteção à corrosão por liberação controlada de íons de cério por variação localizada do pH na superfície do alumínio após tratamento HTCe70.

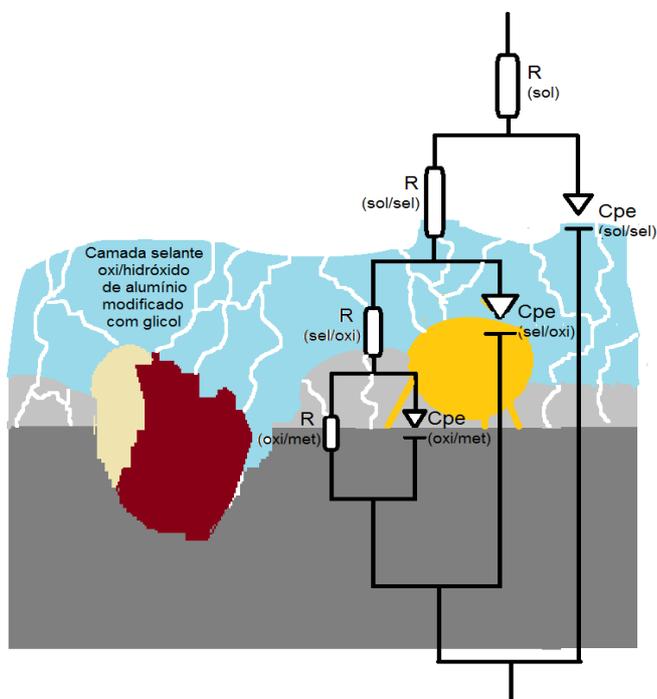


**Figura 6.3.3** – Mecanismo de proteção contra a corrosão de alumínio por liberação de íons de cério controlada por variação de pH do revestimento formado pelo tratamento HTCe70.

Como discutido anteriormente, o tratamento HTCe70Gly70 favorece a formação de um complexo de hidróxido de cério-alumínio dopado com nitrato de estrutura esférica sobre a superfície do alumínio. Os íons de cério que formam esse complexo atuam como inibidores da corrosão quando liberados ao meio. Propõe-se que o mecanismo de liberação dos íons de cério seja controlado pela variação localizada do pH, após a corrosão ser iniciada, seja

por um defeito e/ou pite ou na região de micropilhas galvânicas formadas entre a matriz e as partículas intermetálicas. O aumento do pH local e, conseqüentemente, formação e precipitação de hidróxido de cério sobre as regiões catódicas é a causa para a proteção prolongada contra a corrosão observada para os tratamentos com cério usados neste estudo.

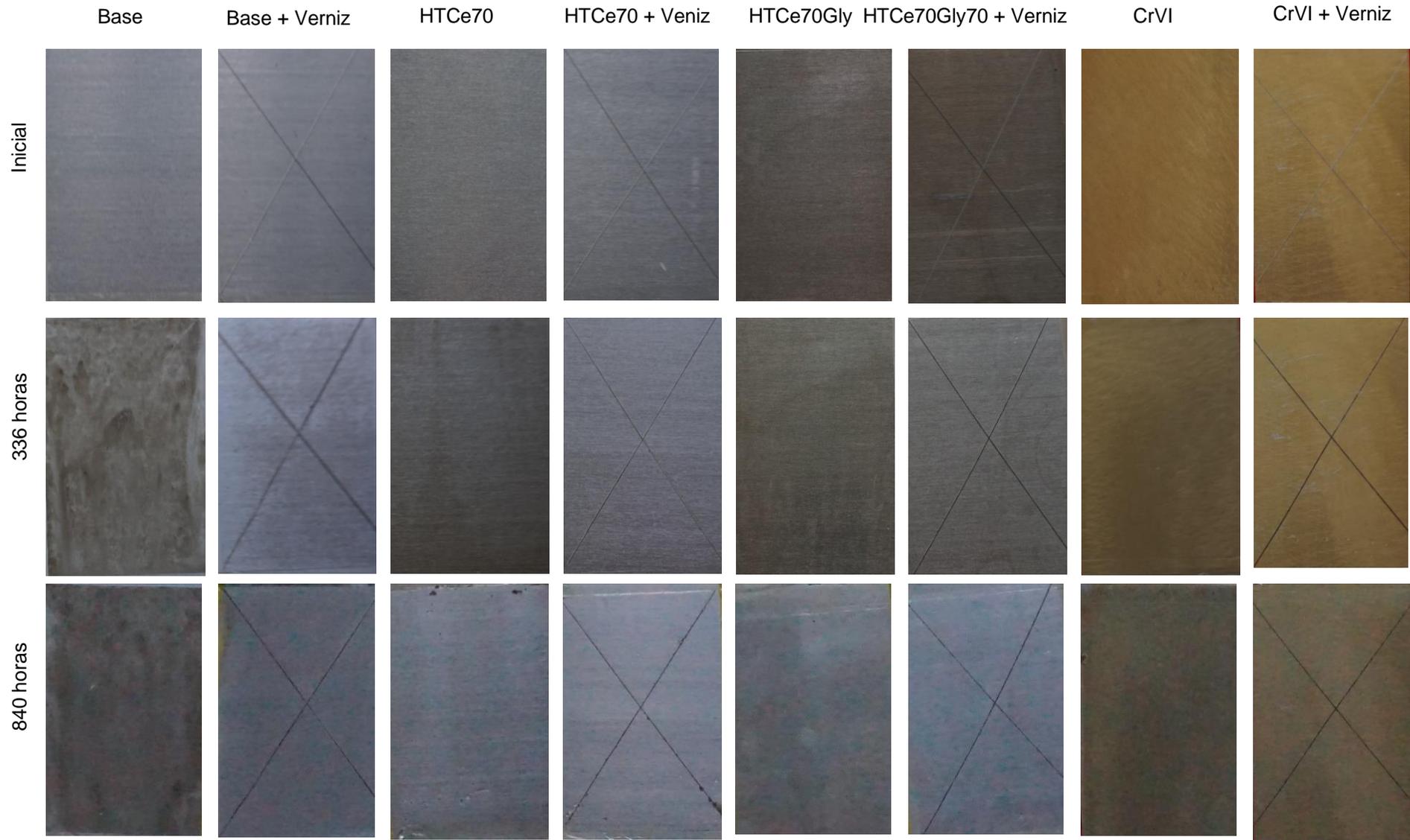
Para as superfícies com os tratamentos HTCe70Gly70 e HTCe100Gly70 foi utilizado o circuito elétrico equivalente com 3 constantes de tempo ilustrado na figura 6.3.4. Uma terceira constante de tempo foi usada para considerar o filme híbrido (orgânico-inorgânico) sobre partes da superfície.



**Figura 6.3.4** - Modelo e circuito elétrico equivalente propostos para simular a superfície do alumínio pós tratamento HTCe70Gly70.

#### 6.4 – Resultados de névoa salina.

Algumas amostras foram submetidas a ensaios de corrosão acelerada de névoa salina neutra, seguindo a norma ASTM-B117 [2016]. Na figura 6.4.1 são apresentados os resultados antes, após 336 horas e após 840 horas de exposição à névoa salina das amostras com os tratamentos Base, HTCe70, HTCe70Gly70 e Alodine. Foram preparadas amostras com e sem revestimento orgânico poliéster (verniz). É possível observar que após 336 horas de ensaio, as amostras com o tratamento Base e sem revestimento orgânico já apresentavam toda a superfície corroída, enquanto as amostras com o tratamento Base e revestidas com verniz já apresentavam coloração mais escura ao longo das incisões. Após 840 horas de ensaio é possível observar o aparecimento de manchas no verniz, o que pode ser associado com corrosão subcutânea. As amostras com o tratamento HTCe70 se mostraram resistentes à corrosão após 336 horas de ensaio. Para 840 horas é possível observar na amostras sem revestimento orgânico o aparecimento de pites próximos a região das bordas, as quais foram protegidas com fita adesiva. Quanto a amostra com tratamento HTCe70 e com revestimento orgânico nesta é possível observar produtos de corrosão em algumas regiões ao longo da incisão. As amostras com os tratamentos HTCe70Gly70 e Alodine, apresentaram excelente resistência à corrosão, mesmo após 840 horas de exposição à névoa salina. Na amostra com o tratamento Alodine e sem revestimento orgânico é possível observar alguns pites próximos à região de bordas (protegidas com fita adesiva). Segundo trabalhos que investigaram revestimentos para substituição do cromo hexavalente [Pereira, 2008], as normas militares exigem que o revestimento de cromo hexavalente resista a 336 horas de exposição à névoa salina realizado segundo a norma ASTM-B117. Segundo essa norma, o tratamento HTCe70Gly70 mostrou potencialidade para substituir o revestimento produzido pelo tratamento comercial conhecido como Alodine.



**Figura 6.4.1** – Fotografias das superfícies das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina segundo a ASTM-B117.

## 7 – CONCLUSÕES

O efeito de tratamentos hidrotérmicos por imersão em água em ebulição na resistência à corrosão da liga AA1230 foi investigado e, embora, como esperado, tenha aumentando a resistência à corrosão da liga de alumínio, resultou em uma camada com morfologia muito irregular e defeituosa, favorecendo o ataque localizado e intenso nas regiões dos poros e defeitos da camada de boemita/pseudoboemita formada.

Uma avaliação realizada sobre o efeito de diminuição da temperatura de tratamento hidrotérmico em água, da de ebulição para 70 °C, mostrou que a camada de oxi-hidróxido de alumínio formada a menor temperatura oferecia melhor proteção contra a corrosão da liga AA1230 do que a formada a temperatura mais elevada (ebulição).

A influência da adição de nitrato de cério ou de moléculas de glicol ao tratamento hidrotérmico foi então investigada e os resultados permitiram se chegar às seguintes conclusões:

O tratamento hidrotérmico por imersão em solução contendo moléculas de glicol a 70 °C resultou na formação de um revestimento híbrido orgânico-inorgânico com alta resistência à corrosão para a liga AA1230. Tratamento equivalente em solução em ebulição, todavia, não conduziu a resultados satisfatórios quanto à resistência à corrosão da liga AA1230, o que se deveu à decomposição oxidativa das moléculas de glicol em temperaturas elevadas.

Os tratamentos hidrotérmicos em solução com nitrato de cério a 70 °C ou em ebulição mostraram-se promissores para a resistência à corrosão. Análise química das camadas formadas por XPS mostrou a presença de cério nesta em baixas concentrações, indicando a dopagem da boemita/pseudoboemita com cério. A incorporação do cério causou a modificação da morfologia da camada e proporcionou uma reserva para a proteção contra a corrosão da superfície da liga quando exposta a meios corrosivos. Estes resultados também mostraram que há vantagens quanto a resistência à corrosão, além da de economia de energia, em se diminuir a temperatura de tratamento hidrotérmico.

Os produtos formados sobre a liga AA1230 pelos tratamentos hidrotérmicos em solução de cério apresentaram morfologia nodular pela interação entre hidroxila, íons de alumínio e complexos de coordenação à base de cério.

Um tratamento em duas etapas, realizado com finalidade de combinar as propriedades de proteção dos dois tratamentos individuais, foi escolhido por estar associado com os melhores resultados de resistência à corrosão entre os testados. Este consistiu em uma etapa inicial de tratamento hidrotérmico em solução de cério a 70 °C seguida por uma segunda etapa de tratamento hidrotérmico em solução de glicol a 70 °C. Maiores impedâncias foram associadas a esta superfície quando em contato com meio corrosivo contendo íons cloreto em comparação com as obtidas para a mesma liga com revestimento obtido por tratamento comercial com íons de cromo hexavalente, conhecido comercialmente como Alodine. Deve-se destacar que o material testado com o tratamento Alodine, usado neste trabalho para efeito de comparação com os tratamentos propostos, foi fornecido pela indústria aeronáutica na forma como é produzido industrialmente.

A combinação de ensaios de névoa salina, técnicas eletroquímicas, avaliação da superfície por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, análises químicas por espectroscopia no infravermelho e de fotoelétrons de raio-X, mostrou ser adequada para a seleção de tratamentos alternativos à cromatização com íons de cromo hexavalente.

## 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para continuidade desta pesquisa em trabalhos futuros, propõem-se:

1. Caracterizar a camada formada pelo processo em duas etapas, sendo a primeira o tratamento hidrotérmico em solução com íons de cério e a segunda o tratamento hidrotérmico em solução de glicol a 70 °C (HTCe70Gly70) pelas técnicas de espectroscopia Auger e Raman.
2. Investigar do efeito do tratamento hidrotérmico selecionado (HTCe70Gly70) na resistência à corrosão de outras ligas de alumínio.
3. Investigar as propriedades de reserva de proteção da camada formada em soluções contendo nitrato de cério por técnicas eletroquímica locais, particularmente por espectroscopia eletroquímica do eletrodo vibratório (SVET) e espectroscopia de impedância eletroquímica local.

## 9 – REFERÊNCIAS

1. ABDUH, M. Corrosion Morphology, 2008. **Anais eletronicos**. Disponível em: <http://abduh137.wordpress.com/2008/01/20/corrosion-morphology/> [Acesso em 02 setembro 2016]
2. ADEOSUN; S. O.; AYOOLA, W. A.; BODUDE, M.; SANNI, S. O., Strength and Hardness of Directionally- Rolled AA1230 Aluminum Alloy, **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences**, v.2, n.3, p. 440-444, 2011
3. ALBADARINA, A.B.; YANG, Z.; MANGWANDI, C.; GLOCHEUX, Y.; WALKER, G.; AHMAD, M.N.M. Experimental design and batch experiments for optimization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrous cerium oxide nanoparticles, **Chemical Engineering Research and Design**, v.92,n.7, p.1354-1362, 2014
4. ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; BEAMSON, G., Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level, **Surface and Interface Analysis**, v.29, p.468–477, 2000
5. ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X.; BEAMSON, G.; FAIRLEY, N., Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS, **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 485–489, 2002
6. ALTENPOHL, D.G. Use of boehmite films for corrosion protection of aluminium. **Corrosion.**, vl. 18, n. 4, p. 143-153, 1962
7. ALWITT, R. S.; The Aluminum Water System, **Oxides and Oxide Films**, JW Diggel (ed) Vol. 4, Chapter 3, Marcel Dekker, New York, p. 169-254, 1976
8. AMAYA, J. M.; BLANCO,G.; GARCIA, F. J.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J. XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation. **Surface & Coating Technology**, v.213 n.1, p. 105-116, 2012
9. ANAPPARA, A.A.; GHOSH, S.K.; WARRIER, P.R.S.; WARRIER, K.G.K.; WUNDERLICH, W. Impedance spectral studies of sol-gel alumina-silver nanocomposites. **Acta Materialia**. v. 51, n. 1. p. 3511-3519, 2003

10. ANDEATTA, F.; ALDIGHERI, P.; PAUSSA, L.; DI MAGGIO, R.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Electrochemical behaviour of ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 1, p. 7545-7555, 2007
11. ANDREATTA, F.; DRUART, M. E.; LANZUTTI, A.; LEKKA, M.; COSSEMENT, D.; OLIVIER, M.G.; FEDRIZZI, L. Localized corrosion inhibition by cerium species on clad AA2024 aluminium alloy investigated by means of electrochemical micro-cell. **Corrosion Science**, v.65, n.1 p. 376-386, 2012
12. ARDELEAN, H.; FRATEUR, I.; MARCUS, P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings, **Corrosion Science**, v.50, n.7, p. 1907-1918, 2008
13. ARMSTRON, R. D.; EDMONDSO, K., Impedance of Metals in Passive and Transpassive Regions, **Electrochimica Acta**, v.18, p.937, 1973.
14. 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 7057 aluminium alloy, **Applications of Surface Science**, v. 22, n. 23, p. 236-251, 1984
15. **ASTM B-117**; Methods of Salt-Spray (Fog) Testing, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.02, (Philadelphia, PA: ASTM), 2016
16. BAJAT, J. B.; MILOSEV, I.; JOVANOVIC, Z.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B. Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium, **Applied Surface Science**, v.256, n.11 p. 3508–3517, 2010
17. BECHE, E.; CHARVIN, P.; PERARNAU, D.; ABANADES, S.; FLAMANT, G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>), **Surface and Interface Analysis**, v.40, n. 3-4, p. 264-267, 2007
18. BENDINELLI, E.V.; ROCHA, A.C. BARCIA, O.E.; AOKI, I.V.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg-Al layered double hydroxides, **Materials Chemistry and Physics**, v.173 n.1, 26- 32, 2016
19. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v.238, n.1-4, p. 278-281, 2004

20. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys, **Applied Surface**, v. 189, n.1-2, p. 162-173, 2002
21. BIBBER, J. W., Low temperature corrosion resistant aluminum and aluminum coating composition, **US Patente – US 5707465 A, Sanchem Inc.**, 1998
22. BOUCHAMA, L.; AZZOUZ, N.; BOUKMOUCHE, N.; CHOPART, J.P.; DALVIN, A.L.;BOUZNIT, Y. Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, **Surface & Coatings Technology**, v.235, n.1, p. 676–684, 2013
23. BRUNELLI, K.; BISAGLIA, F.; KOVAC, J.; MAGRINI, M.; DABALA, M. Effects of cathodic electrodeposition parameters of cerium oxide film on the corrosion resistance of the 2024 Al alloy, *Materials and Corrosion*, v.60, n.7, p. 514-520, 2009
24. BRUNELLI, K.; BISAGLIA, F.; KOVAC, J.;MAGRINI, M.; DABALA, M. Effects of cathodic electrodeposition parameters of cerium oxide film on the corrosion resistance of the 2024 Al alloy. **Materials and Corrosion**, v.60, n.7, p. 514-520, 2009
25. BRUSCIOTTI, F.; BATAN, A.; DE GRAEVE, I.; WENKIN, M.; BIESSEMANS, M.;WILLEM, R.; RENIERS, F.; PIREAUX, J. J.; PIENS, M.; VEREECKEN, J.; TERRYN, H. Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO<sub>2</sub> particles, **Surface & Coatings Technology**, v.205, n.2, p. 603–613, 2010
26. BURWELL,R.L.; MAY, T.P. The measurement of permeability characteristics of anodic films on aluminium. **Journal of Electrochemical Society**electrochemical Society, v. 94, n. 5, p. 195-213, 1948
27. CABRAL A., DUARTE R.G., MONTEMOR M.F., ZHELUDKEVICH M.L., FERREIRA M.G.S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphidepre-treated AA2024-T3, **Corrosion Science**, 47, p.869, 2005
28. CAIUT, J.M.A.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSDDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M.; DEXPERT, H. Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu<sup>3+</sup>-doped boehmite nanoparticles. **Nanotechnology**. v. 18, n.1, p. 2-8, 2007

29. CAIUT, J.M.A.; ROCHA, L.A.; SIGOLI, F.A.; MESSADDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J.; RIBEIRO, S.J.L. Aluminoxane – epoxy – siloxane hybrids waveguides, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, n.42-44, p. 4795–4799, 2008
30. CAMPESTRINI P., VAN WESTING E.P.M., DE WIT J.H.W., Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation, **Electrochimica Acta**, v.46, n.2 p.2631, 2001b
31. CAMPESTRINI, P.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; WIT, J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface Coatings and Technology**, v.176, n.3, p. 365-381, 2003
32. CAMPESTRINI, P.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; WIT, J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**. v. 176, n. 1, p. 365-381, 2004
33. CAMPESTRINI, P.; WESTING, E.P.M.; WIT, J.H.W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part I: Nucleation and growth, **Electrochimica Acta**, v. 46, n.1, p. 2553-2571, 2001a
34. CAO,Z.; CAO, X.; SUN, L.; He, Y. Surface Morphologies of Sealed Film on Anodized Al Alloy. **Advanced Materials Research** Surface Morphologies of Sealed Film on Anodized Al Alloy. *Advanced Materials Research*, p. 2034-2037, 2011
35. CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D., A Point-Defect Model for Anodic Passive Films: 1. Film Growth-Kinetics, **Journal of the Electrochemical Society**, v.128, p.1187, 1981
36. CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D., A Point-Defect Model for Anodic Passive Films: 3. Impedance Response, **Journal of the Electrochemical Society**, v.129, p.1874, 1982
37. CHAPARRO, W. A., Improvement of the Electrochemical Behavior of 2024-T3 Alclad Using Polyester Coatings, **Polyester Intech**, v.15, n.1, p.377-388, 2012
38. CLEMENTS, J.H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, pp. 663-674, 2002

39. COTTING, F.; AOKI, I.V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors, **Surface & Coatings Technology**, v.303 n.1, p. 310-318, 2016.
40. COURTNEY, T.D.; NIKOLAKKIS, V.; MPOURMPAKIS, G.; CHEN, J.G., VLACHOS, D.G. Liquid-phase dehydration of propylene glycol using solid-acid catalysts. **Applied Catalysts A**, v.449, n.1, p. 59-68, 2012
41. DABALA, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v.172, n.3-4, p. 312-322, 2000
42. DARWICH, S. Corrosion protection concepts for aluminium and magnesium alloys coated with silica films prepared by water-based sol-gel process, **Chemnitz University of Technology**, Chemnitz, 2012
43. DAVIS, G. D.; MOSHIER, W. C.; AHEARM, H. F.; COTE, G. O., Corrosion/passivation of aluminum in dilute sulfate solutions: A comparison of Pourbaix and surface behavior diagrams, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.5, n.4, p.1152, 1987
44. DAVIS, J. R. (Davis & Associate) – Aluminum and aluminum alloys – **ASM Specialty Handbook**, 1993
45. DIAS, S.A.S.; MARQUES, A.; LAMAKA, S.V.; SIMÕES, A.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M.G.S. The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3, **Electrochimica Acta**, v.112, n.1, p. 549–556, 2013
46. **DIRECTIVE 2002/95/EC**, The European Parliament And Of The Council On The Restriction Of The Use Of Certain Hazardous Substances In Electrical And Electronic Equipment. p L37-19. 2003
47. **EPA FEDERAL REGISTER, NATIONAL** Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Aerospace Manufacturing and Rework Facilities, v. 60 (170), p. 45947. September 1995
48. FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J.; ZHOU, H.; GRANT, J.T., Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection on aluminum alloys, **Surface and Coatings Technology**, v.155, n.1, p.208-213, 2002
49. FALCÓN, J.M.; OTUBO, L.M.; AOKI, I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings, **Surface & Coatings Technology**, v.303, n.1, p. 319-329, 2016

50. FALCÓN, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles, **Electrochimica Acta**, v.124, n.1, p.109–118, 2014
51. FEDRIZZI, L.; RODRIGUEZ, F.J.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; DI MAGGIO, R. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films, **Electrochimica Acta**, v. 46, n.1, p. 3715-3724, 2001
52. FISCHER, T. Materials Science for Engineering Students, **London: Elsevier Inc.**, 2009
53. FRANKEL, G.S; MCCREERY, R.L. Inhibition of Al alloy corrosion by chromates, **The Electrochemical Society Interface**, v.10, n. 4, p.34-39, 2001
54. FRIPIAT, J.J.; BOSMANS, H.; ROUXHET, P.G. Proton mobility in solids: I- Hydrogen vibration modes and proton delocalisation in boehmite. **Journal of Physics &**, v.71, n.4, p. 1097-1111, 1967
55. GENTIL V, “**Corrosão**” terceira Edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A , 1996
56. GIMÉNEZ-ROMERO, D.; BUENO, P. R.; CASTAÑO, C.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F., Electrochemical impedance spectroscopy as tool to estimate thickness in PB films, **Electrochemistry Communications**, v.8, n.1, p.371-374, 2006
57. GOLRU, S.S.; ATTAR, M.M.; RAMEZANZADEH, B. Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. **Applied Surface Science**. v. 345, n. 1, p. 360-368, 2015
58. GORMAN, J.D.; HUGHES, A.; JAMIESON, D.; PATERSON, P.J.K. Oxide formation on aluminium alloys in boiling deionised water and NaCl, CeCl<sub>3</sub> and CrCl<sub>3</sub> solutions. **Corrosion Science**., v.45, n.6, p. 1103-1124, 2002
59. GRAVANI, S.; POLYCHRONOPOULOU, K.; STOLOJAN, V.; CUI, Q.; GIBSON, P.N.; HINDER, S.J.; GU, Z.; DOUMANIDIS, C.C.; BAKER, M.A.; REBHOLZ, C. Growth and characterization of ceria thin films and Ce-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires using sol-gel techniques. **Nanotechnology**. v. 21, n.1, p. 1-10, 2010

60. GRILLI, R.; ABEL, M.L.; BAKER, M.A.; DUNN, B.; WATTS, J.F. The adsorption of an epoxy acrylate resin on aluminium alloy conversion coatings. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, n.7, pp. 687-694, 2011
61. GULICOVSKI, J. J.; BRACKO, I.; MILONJIC, S.K. Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols, **Materials Chemistry and Physics**, v.148, n.1, p.868-873, 2014
62. GULICOVSKI, J.; BAJAT, J.; JOKI, B.; PANI, V.; MIKOVI-STANKOVI, V.; MILONJI, S. Protective ability and impedance response of sol-gel reverselytransformed ceria conversion coating on aluminium, **Solid State Electrochem**, v.20 n.1, p. 293–303, 2016
63. GULLEY, G.; MARTIN, J. E. Stabilisation of colloidal silica using polyols. **Journal of Colloidal and Interface Science**, and Interface Science, v. 241, n. 2, p. 340-345, 2001
64. GUY, F.; PRESUEL-MORENO, F.; KELLY, R. G., Experimental and computational evaluation of the corrosion of alclad AA2024-T3 exposed at a seacoast environment, **Electrochemical Society Proceedings**, v.14, n.1, p.201-2015, 2004
65. HACK, H.P.; CORBETT, R.; KRANTZ, B. Inhibition of heavy metal ion corrosion on aluminium in fresh water cooling systems using propylene glycol anti-freeze. **NACE International**, Houston, 1998
66. HART, R.K. The formation of films on aluminium immersed in water. **Dept. of Metallurgy, University of Cambridge**, v.53, n.1, p. 1020-1028, 17 August 1956
67. HASSANZADEH-TABRIZI, S.A; TAHERI-NASSAJ, E. Synthesis of high surface area Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> composite nanopowder via inverse co-precipitation method, **Ceramics International**, v.37, n.4, p. 1251–1257, 2011
68. HAYES, S. A.; YU, P.; O'KEEFE, T. J.; O'KEEFE, J. M.; STOFFER, J. O., The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems: I. E-pH Diagram for the Ce HClO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O System, **Journal Electrochemical Society**, v.149, n.12, p.C623-C630, 2002
69. HINDER, S. J.; GRILLI, R.; RUSTAME, R.; SANTOS, W. I. A.; BAKER, M. A.; COSTA, I. A surface analytical investigation of cerium-based conversion coatings deposited onto an AA2024-T3 aluminium alloy cladding layer, **Surface and Interface Analysis**, v.46, n.10-11, p. 735-739, 2014

70. HINTON, B.R.W.; ARNOT, D.R.; RYAN, N.E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. **Metals Forum**. 211-17 p. Rushcutters Bay, 1984
71. HOQUE, E., DEROSE, J. A., HOFFMANN, P., BHUSHAN, B., MATHIEU, H. J., Alkylperfluorosilane Self-Assembled Monolayers on Aluminum: A Comparison with Alkylphosphonate Self-Assembled Monolayers, **Journal Physical Chemistry C**, v.111, n.10, p. 3956-3962, 2007
72. HUGHES, A.E.; SCHOLES, F.H.; GLEN, A.M.; LAU, D.L.; MUSTER, T.H.; HARDIN, S.G.; Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al<sup>3+</sup> ions. **Surface & Coatings Technology**, v.203, n.19, p. 2927-2936, 2009
73. INOUE, M., Glycothermal, Synthesis of metal oxides, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.16, n.1, p.S1291-S1303, 2004
74. INOUE, M.; KOMINAMI, H.; INUI, T. Synthesis of large pore-size and large pore-volume aluminas by glycothermal treatment of aluminium alkoxide and subsequent calcination , **Journal Of Materials Science**, v.29 n.1, p. 2459-2466, 1994
75. INOUE, M.; TANINO, H.; KONDO, Y.; INUI, T.; Formation of organic derivatives of boehmite by the reaction of gibbsite with glycols and aminoalcohols, **Clays and Clay Minerals** Formation of organic derivatives of boehmite by the reaction of gibbsite with glycols and aminoalcohols, **Clays and Clay Minerals**, v.39, n.2, p. 151-157, 1991
76. IZALTINO W.A.S., ASSIS S.L., SOUZA S., YOSHIKAWA D.S., COSTA I., Self assembling molecules as corrosion inhibitors for the 1050 aluminium alloy, In: **EUROCORR 2009 - The European Corrosion Congress**, Nice, v. 1, 2009
77. IZALTINO, W.; FERREIRA, J.; OLIVEIRA, M.; BAKER, M.; HINDER, S.J.; COSTA, I. Corrosion protection of AA2024-T3 clad by cerium based conversion coatings, in: 10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Maragogi, v.1 2012
78. JOHANSEN, H.D.; BRETT, C.M.A.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings, **Corrosion Science**, v.63, n.1, p. 342-350, 2012
79. KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G.; Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**. V.64, n.1, p. 67-73, 2008

80. KHADSEA, V.R.; THAKUR, S.; PATIL, K.R.; PATIL, P. Humidity-sensing studies of cerium oxide nanoparticles synthesized by non-isothermal precipitation, **Sensors and Actuators**, v.203, n.1, p. 229–238, 2014
81. KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. V.; WOOD, B. J.; FROST, R. L. Xps study of the major minerals in bauxite: gibbsite, baeyerite and pseudo-boehmite, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.296, n.2, p. 572-576, 2006
82. KSAPABUTR, B.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. One-pot synthesis and characterization of novel sodium tris(glycozirconate) and cerium glycolate precursors and their pyrolysis, **Materials Chemistry and Physics**, v.83, n.1, p. 34–42, 2004
83. KUNDU, D.; MANNA, T. ; DE, G. Preparation and characterization of thin optically transparent alumina and ce-doped alumina. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 23, n.1, p.145-150, 2002
84. LAINO, T.; TUMA, C.; MOOR, P.; MARTIN, E.; STOLZ, S.; CURIONI, A. Mechanisms of propylene glycol and triacetin pyrolysis. **American Chemical Society**, v.116, n. 18, p. 4602-4609, 2012
85. LI, X.; DENG, S.; FU, H.; MU, G.; ZHAO, N. Synergism between rare earth cerium(IV) ion and vanillin on the corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: Weight loss, electrochemical, UV–vis, FTIR, XPS, and AFM approaches, **Applied Surface Science**, v.254, n.17, p. 5574–5586, 2008
86. LIN, C.H.; SENTURIA, S.D. The aging of hydrated aluminum thin films, **Sensors and Actuators**, v.4, n.1, p. 497-506, 1983
87. LIN, L. F.; CHAO, C. Y.; MACDONALD, D. D., A Point-Defect Model For Anodic Passive Films .2. Chemical Breakdown and Pit Initiation, **Journal of the Electrochemical Society**, v.128, p.1194, 1981
88. LIU, L.; ZHAO, J; ZHANG, Y.; ZHAO, F.;ZHANG, Y. Fabrication of superhydrophobic surface by hierarchical growth of lotus-leaf-like boehmite on aluminum foil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.358 n.1, p. 277-283, 2011
89. LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.;FRANSEN, W.;WANG, D.; SU, D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina, **Materials**, v.62, n.8-9, p. 1297-1301, 2008
90. LIU, Y.; CHENG, Y. F., Inhibiting effect of cerium ions on corrosion of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solutions, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.41, n.1, p.383-388, 2011

91. LUHRS, C.; PHILLIPS, J.; FANSON, P.T. Production of complex cerium-aluminum oxides using an atmospheric pressure plasma torch. **Langmuir**. v. 23, n. 1, p. 7055-7064, 2007
92. MACDONALD, D. D., Review of Mechanistic Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v.35, p.1509, 1990
93. MAEGE I., JAEHNE E., HENKE A., ADLER H-J. P., BRAM C., STRATMANN M., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface, **Progress In Organic Coatings**, 34, p.1-12, 1998
94. MARTINS, J.; REIS, T.; BAZZAOUI, M.; BAZZAOUI, E.; MARTIN,L. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, v. 46, n.1, p. 2361-2381, 2004
95. MATTSSON, E. Basic corrosion technology, **John Wiley & Sons**. New York, 1989
96. MCMAHON, C. N.; ALEMANY, L.; CALLENDER, R. L.; BOTT, S. G.; BARRON, A. R. Reaction of Al(tBu)<sub>3</sub> with Ethylene Glycol: Intermediates to Aluminum Alkoxide (Alucone) Pre ceramic Polymers, **Chemistry of Materials**, v.11, n.11, p. 3181-3188, 1999
97. MISHRA, A. K.; BALASUBRAMANIAM,R. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides. **Materials Chemistry and Physics**,v.103, n.2-3, p. 385-393, 2007
98. MISHRA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R. Corrosion inhibition of aluminium alloy AA2014 by rare earth chlorides, **Corrosion Science**,v.49, n.1, p. 1027-1044, 2006
99. MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R.K.; DAS, R.P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites, **Materials Letters**, v.42, n.1-2, p. 38–45, 2000
100. MONTEMOR, M.F.; SNIHIROVA, D.V.; ARYBA, M.G.; LAMAKA ,S.V.; KARTSONAKIS, I.A.; BALASKAS, A.C.; KORDAS, G.C.; TEDIM, J.; KUZNETSOVA, A; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, **Electrochimica Acta**, v.60 n.1, p.31–40, 2012.
101. MORTERA, C.; EMANUEL, C.; CERRATO, G.; MAGNACCA, G. Infrared study of some surface properties of boehmite (alpha-AlOOH). **Journal of Chemical society Faraday**, v. 88, n.3, p. 339-348, 1992

102. MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Chapter 2**, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1995
103. MUSIC, S.; DRAGCEVIC, O.; POPOVIC, S. Hydrothermal 22. crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide, **Materials Letters**, v.40, n.6, p. 269–274, 1999
104. NIEMI, A.E. **Corrosion Protection of aluminium- a ceramic barrier coating**. University of Hawaii, Honolulu, 2005
105. PALOMINO L.E.M., SUEGAMA P.H., AOKI I.V., MONTEMOR M.F., DE MELO H.G., Electrochemical study of modified cerium-silane bilayer on Al alloy 2024-T3, **Corrosion Science**, v.51, p.1238, 2009
106. PALOMINO, L. E. M.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I. V.; PASZTI, Z.; DE MELO, H.G., Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer ceriumsilane pre-treatment on Al 2024- T3 in 0.1 M NaCl, **Electrochimica Acta**,v.52, p.7496, 2007
107. PALOMINO, L.E.M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. 2007. 161 – 162 p. **Tese** (Doutorando em Engenharia) Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2007
108. PALOMINO, L.E.M.; AOKI, V.I.; DE MELO, H.G. Microstrutural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut, **Electrochimica Acta**, v.51, n.26, p.5943-5953, 2006
109. PALOMINO, L.M.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I.V.; MONTEMOR, M.F.; DE MELO, H.G. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3, **Corrosion Science**, v. 50, n.5, p.1258-1266, 2008
110. PARDO, A.; MERINO, M. C.; ARRABAL, R.; VIEJO, F.; CARBONERAS, M.; MUÑOZ, J. A, Influence of Ce surface treatments on corrosion behaviour of A3xx.x/SiCp composites in 3.5wt.% NaCl, **Corrosion Science**, v.48, n.1, p.3035-3048, 2006
111. PARDO, A.; MERINO, M. C.; ARRABAL, R.; VIEJO, F.; MUÑOZ, J. A., Ce conversion and electrolysis surface treatments applied to A3xx.x alloys and A3xx.x/SiCp composites, **Applied Surface Science**, v.253, n.1, p.3334-3344, 2007
112. PARKS, G. A., The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, **Chemical Reviews**, v.65, n.2, p.177-198, 1965

113. PEREIRA, A. M.; PIMENTA, G.; DUNN, B. D., A Comparison of Alodine 1200 with Chromium-Free Conversion Coatings, **European Spate Agency, ESA STM-276**, 2008
114. PIRHADY TAVANDASHTI, N.; SANJABI, S. Corrosion study of hybrid sol–gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor, **Progress in Organic Coatings**, v.69, n.4, p. 384–391, 2010
115. QUEIROZ, F. M., **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA 2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associada a técnicas eletroquímicas**, (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear – matérias) IPEN, São Paulo. 2008
116. RAMANATHAN, L. V. – **Corrosão e seus controle** – Editora Hemus . São Paulo – SP, 1988
117. REIS, F.M.; DE MELO, H.G; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer, **Electrochimica Acta**, v.51 n.8-9, p.1780-1788, 2006
118. REVIE, R. W. Uhlig's Corrosion Handbook, **New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.**, 2006
119. REVER, R.W.; UHLIG, H. H. Corrosion and corrosion control: **An introduction to corrosion science and engineering**, 4th ed., **New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.**, 2008
120. RIDER, A.N.; ARNOT, D. R. Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.20, n.3, p. 209-220, 2000
121. ROSERO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings, **Journal Sol-Gel Science and Technology**, v.52, n.1, p.31, 2009
122. RUDINA BLETA, R.; JAUBERT, O.; GRESSIER, M.; MENU, M-J.; Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified AlO(OH) colloidal suspensions, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.363, n.2, p. 557–565, 2011
123. RUSTAME, M., **The analysis of a surface treated aluminium alloy for improved corrosion resistance**, MEng Thesis, University of Surrey, UK, 2013
124. SANDIUMENGE, F.; CAVALLARO, A.; GÀZQUEZ, J.; PULG, T.; OBRADORS, X.; ARBIOL, J.; FREYHARDT, H.C. **Nanotechnology**. v. 16, n.1, p. 1809-1813, 2005

125. SANTOS, W.I.A **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico.** (Mestrando em Ciências na área de tecnologia nuclear – matérias) IPEN, São Paulo. 2011
126. SANTOS,W.I.A.; SOUZA, S.; OLIVEIRA, M.; YOSHIKAWA, S.D.;COSTA, I.Estudo do efeito de moléculas auto-organizáveis e do crescimento de óxido com partículas cerâmicas de zircônio na substituição da cromatização para a proteção contra a corrosão do alumínio 1050. **Intercorr**, 2010
127. SELVAKUMAR, N.; JEYASUBRAMANIAN, K.; SHARMILA, R. Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles, **Progress in Organic Coatings**, v.74, n.1, p. 461-469, 2012.
128. SHCHUKIN, D.G.; CARUSO, R.A. Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticle infiltration. **Chem.Mater.** v. 16, n. 11, p. 2287-2292, 2004
129. SOUZA, S.; YOSHIKAWA D.S., ASSIS S.L., IZALTINO W.A.S., COSTA I., Efeito de tratamento com moléculas auto-organizáveis no comportamento de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3, **In: 11o Seminário de Metais Não-Ferrosos, 2009**, São Paulo. 11o Seminário de Metais Não-Ferrosos. São Paulo : Editora TecArt Ltda., v.1, p. 215, 2009
130. SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D. S.; IZALTINO, W. A. S.; ASSIS, S. L.; COSTA, I., Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum, **Surface & Coatings Technology**, v.204, p.3238, 2010
131. STOFFER, J.; O'KEEFE, T.; MORRIS, E.; HAYES, S.; YU, P.; WILLIAMS, A.; LIN, X., Additive-assisted cerium-based electrolytic coating process for corrosion protection of aluminum alloys, **Patent: US20040026260A1**, 2004
132. SUKIMAN,N. L.; ZHOU,X.;BIRBILIS,N.; HUGHES, A.E.; MOL, J.M.C.; GARCIA, S.J.; ZHOU, X.; THOMPSON, G.E. Durability and corrosion of aluminium and its alloys: overview, property space, techniques and developments, **InTech, Rijeka**, 2013
133. SUN, C.; LI, H.; ZHANG, H.; WANG, Z. Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods by a solvothermal method. **Nanotechnology**. v. 16, n.1, p. 1454-1463, 2005
134. SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Consequence of source material on the surface properties of nebulizer spray coated cerium oxide thin films, **Vacuum**, v.109, n.1, p. 94-101, 2014

135. SZKLARSKA,S.Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, v.44, n.5, p. 1143-1149, 2002
136. TALBOT, D.E.J.;TALBOT, J.D.R.; Corrosion Sciene and Technology, 2nd ed., **Florida: CRC Press**, 2007
137. TANG, J.; HAN, Z.; ZUO, Y.; TANG, Y. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating, **Applied Surface Science**, v.257, n.7, p. 2806–2812, 2011
138. TERRIBILE, D.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C. D.; DOLCETTI, G., The Synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hydrid organic/inorganic route, **Journal of Catalysis**, v.178, n.1, p.299-308, 1998
139. TETTENHORST ,R.; HOFMANN, D.A. Crystal chemistry of boehmite. **Clays and clay minerals**, v. 28, n.5, p. 373-380, 1980
140. TRABELSI W., CECILIO P., FERREIRA M.G.S., MONTEMOR M.F., Electrochemical assessment for the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for pretreatment of galvaised steel substrates, **Progress in Organic Coatings**, 54, p.276, 2005
141. TWITE,R. L.; BIERWAGEN,G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys, **Progress in Organic Coatings**, v.36, n.2 p. 91-100, 9 February 1998
142. UNDERHILL AND, P.R.; RIDER, A.N. Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water. **Surface & Coatings Technology**Coatings Technology, v.192, n.2-3, p. 199-207, 5 October 2004
143. VARGEL, C. Corrosion of Aluminium, **Oxford: Elsevier**, 2004
144. VÁZQUEZ, A.; LÓPEZ, T.;GÓMEZ, R.; BOKHIMI; MORALES, S.; NOVAROT, O. X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium, **Journal of Solid State Chemistry**, v.128, n.2, p. 161-168, 1997
145. VICKERMAN, J. C. Surface Analysis: The PrincipleTechniques, **Sussex: John Wiley & Sons Ltd**, 1997
146. WANG D., NI YUHUA, HUO Q., TALLMAN D. E., Self assembled monolayer and multilayer thin films on aluminium 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study, **Thin Solids Films**, 41,p. 177-185, 2005

147. WANG, Z. M.; LIN, Y.S. Sol-Gel Synthesis of Pure and Copper Oxide Coated Mesoporous Alumina Granular Particle. **Journal of catalysis**, v. 174, n. 1, p. 43-51, 1998
148. WHELAN, M.; CASSIDY, J.; DUFFY, B. Sol-ge sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. **Surface and Coatings Technology**. v. 235, n. 1, p. 86-96, 2013
149. WINTER, H. H., **Gel Point**, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003
150. XIA, Y. N.; YANG, P. D.; SUN, Y. G.; WU, Y. Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y. D.; KIM, F.; YAN, H. Q., One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and applications, **Advanced Materials**, v.15, n.5, p.353-389, 2003
151. XIANGLIN, S., DALAL, N.S., Generation of Hydroxyl Radical by Chromate in Biologically Relevant Systems: Role of Cr(V) Complexes versus Tetraperoxochromate(V), **Environmental Health Perspectives** 102-3. p. 231, 1994
152. YASAKAU, K.A.; KALLIP, S.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires, **Electrochimica Acta**, v.112 n. 13, p.236-246, 2013
153. 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**, v.270, n.1, p. 249-258, 2015
154. YOSHIKAWA D.S., ASSIS S.L., IZALTINO W.A.S., SOUZA S., COSTA I., Estudo do comportamento de corrosão da liga 5052 tratada com moléculas auto-organizáveis, **Tratamento de Superfície**, v.1, p.24, 2009
155. YU, X.; CHENG, Y. J., B; JARONIEC, M. Synthesis of hierarchical flower-like AlOOH and TiO<sub>2</sub>/AlOOH Superstructures and their enhanced photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry.**, p. 17527-17535, 23 August 2009
156. YU, X.; LI, G. XPS study of cerium conversion coating on the anodised 2024 aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds** and **Compounds**, v.364, n.1-2, p. 193-198, 7 April 2003
157. ZAND, B. N.; MAHDAVIAN, M. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silne pretreated aluminum. **Surface and Coatings technology**. v. 203, n. 1, p. 1677-1681, 2009

158. ZHANG, D.S.; FU, H.X.; SHI, L.Y.; PAN, C.S.; LI, Q.; CHU, Y.L.; YU, W.Y. Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol, **Inorganic Chemistry**, v.46, n.7, p. 2446–2451, 2008
159. ZHAO, D.; SUN, J.; ZHANG, J.; TAN, Y.L.J. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminium alloy. **Journal of Rare Earths** AN, Y.L.J. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminium alloy. *Journal of Rare Earths*, v. 28, n.1, p. 371, 2010
160. ZHAO, J.; FRANKEL, G.S; MCCREERY, R.L. Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by chromate conversion coating monitored with Raman Spectroscopy, **Journal Electrochemical Society**, v.145, n.7, p.2258-2264, 1998
161. ZHELUDKEVICH, M.L.;TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, **Electrochimica Acta**, v.82 n.1 p.314–323, 2012
162. ZIVKOVIC, L.S.; BAJAT, J.B.; POPIC, J.P.; JEGDIC, B.V.; STEVANOVIC, S.; STANKOVIC, V.B.M. Protective properties of cathodic epoxy coating on aluminium alloy AA6060 modified with electrodeposited Ce-based coatings: effect of post-treatment. *Progress in Organic Coatings*. v. 79, n. 1, p. 43-52, 2015
163. ZYL, A.;THACKERAY, M.M.; DUNCAN,G.K.K.A.I.; HECKROODT, R.O. The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxhydroxide precursors. **Materials Research Bulletin**, v.28, n.1 p. 145-157, 1993

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---